

SÉRIE A, N° 274

N° D'ORDRE

918.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Paul RIVALS,

Ancien Élève de l'École Normale supérieure,
Préparateur au Collège de France.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES THERMOCHEMISTIQUES SUR QUELQUES COMPOSÉS
CHLORÉS DES SÉRIES ACÉTIQUE, BENZOÏQUE ET SALI-
CYLIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 mai 1897, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*
FRIEDEL, } *Examineurs.*
BOUTY, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1897

ÉRIE A, N° 274

N° D'ORDRE

918.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Paul RIVALS,

Ancien Élève de l'École Normale supérieure,
Préparateur au Collège de France.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES THERMOCHIMIQUES SUR QUELQUES COMPOSÉS
CHLORÉS DES SÉRIES ACÉTIQUE, BENZOÏQUE ET SALI-
CYLIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 13 mai 1897, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*
FRIEDEL, } *Examineurs.*
BOUTY, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1897

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie.
	HERMITE	Physiol. comparée.
	TROOST	Algèbre supérieure.
	FRIEDEL	Chimie.
	LIPPMANN	Chimie organique.
	HAUTEFEUILLE	Physique.
	BOUTY	Minéralogie.
	APPELL	Physique.
	DUCLAUX	Mécanique rationn.
	BOUSSINESQ	Chimie biologique.
		Calcul des probabi-
		lités, Physique ma-
		thématique.
	PICARD	Calcul différentiel et
Professeurs	POINCARÉ	Calcul intégral.
		Astronomie mathé-
		matique et Méca-
		nique céleste.
	YVES DELAGE	Zoologie, Anatomie,
		Physiol. comparée.
	BONNIER	Botanique.
	DASTRE	Physiologie.
	DITTE	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS	Géologie.
	GIARD	Zoologie, Évolution
		des êtres organisés.
	WOLF	Astronomie phys.
	KOENIGS	Mécanique phys. et
		expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie phys.
	CHATIN	Zoologie, Anatomie.
		Physiol. comparée.
Professeurs adjoints ..	JOLY	Chimie.
	PELLAT	Physique.
	PAINLEVÉ	Calcul différentiel et
		Calcul intégral.
Secrétaire	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR BERTHELOT,

SÉNATEUR,

SECRÉTAIRE PERPÉTUEL DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

Hommage de respectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A

MONSIEUR BAUBIGNY,

RÉPÉTITEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.

Hommage de reconnaissance
et de filiale affection.

PREMIÈRE THÈSE.

ÉTUDES THERMOCHEMISTIQUES

sur

QUELQUES COMPOSÉS CHLORÉS

DES

SÉRIES ACÉTIQUE, BENZOIQUE ET SALICYLIQUE.

INTRODUCTION.

La connaissance des chaleurs de formation des composés organiques chlorés s'est bornée jusqu'ici à un petit nombre de données. Bien rares sont, en effet, en Chimie organique, les réactions susceptibles de se prêter à une mesure thermochimique, c'est-à-dire les réactions qui s'effectuent, au sein du calorimètre, à la température ordinaire, en quelques minutes et intégralement.

M. Berthelot ⁽¹⁾ a pu déterminer la chaleur de formation du chlorhydrate d'amylène par l'action directe de l'acide chlorhydrique sur l'amylène; plus tard, le même savant ⁽²⁾ a transformé le chloral, par l'action de la potasse concentrée, en chloroforme et formiate de potasse.

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. IX, p. 292.

⁽²⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XII, p. 542.

Précédemment MM. Berthelot et Louguinine ⁽¹⁾ avaient obtenu les chaleurs de formation des chlorures des acides gras en décomposant ces corps par l'eau ou par les alcalis.

Ces diverses déterminations ne pouvaient être que des déterminations isolées, elles ne constituaient pas une méthode générale de mesures thermochimiques.

La méthode des combustions soit à volume constant, soit à pression constante, ne s'appliquait pas sans difficultés aux composés chlorés ⁽²⁾. Le chlore du produit que l'on brûle réagit lentement sur l'eau provenant de la combustion, de sorte que le système n'atteint pas un état final bien défini.

En 1891, MM. Berthelot et Matignon ⁽³⁾ ont apporté à la combustion des composés chlorés un perfectionnement qui permet précisément de ramener, en quelques minutes, tout le chlore à l'état d'acide chlorhydrique dilué. Il suffit de disposer au fond de la bombe quelques centimètres cubes d'une solution titrée d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique étendu. Le chlore resté libre est intégralement ramené, au bout de dix minutes, à l'état d'acide chlorhydrique dissous, de sorte que les gaz de la bombe ne renferment pas la plus légère trace de chlore.

MM. Berthelot et Matignon ont pu, par cette nouvelle méthode, mesurer les chaleurs de combustion d'un certain nombre de carbures d'hydrogène chlorés et des acides monochloracétique et trichloracétique.

Dans le cours du présent Travail, c'est la méthode de

⁽¹⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. VI, p. 289.

⁽²⁾ THOMSEN, *Thermochemische Untersuchungen*. — BERTHELOT, *Sur la chaleur de formation des éthers formés par les hydracides*. — BERTHELOT et OGIER, *Sur les substitutions chlorées* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XIII, p. 214 à 228).

⁽³⁾ BERTHELOT et MATIGNON, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6^e série, t. XXIII, p. 507 et 537; XXVIII, p. 126 et 565.

MM. Berthelot et Matignon que j'ai presque constamment employée; mais, aussi souvent que je l'ai pu, j'ai eu recours, en outre, aux méthodes directes, c'est-à-dire aux réactions intégrales et instantanées susceptibles d'être effectuées au sein du calorimètre.

Mes recherches ont eu d'abord pour objet les dérivés chlorés de la série acétique. J'ai surtout cherché à montrer l'influence que la substitution chlorée exerce sur la formation des composés des différentes fonctions : sels, amides, éthers, aldéhydes, chlorures acides.

De même que l'acide acétique est l'acide-type de la série grasse, l'acide benzoïque est l'acide fondamental de la série aromatique. L'étude de l'acide benzoïque orthochloré et de ses dérivés m'a conduit à examiner plus particulièrement les chlorures des acides aromatiques.

Enfin, l'isomérisie, si intéressante, de l'acide benzoïque et de l'aldéhyde salicylique, m'a engagé à compléter l'étude de cet aldéhyde, de quelques-uns de ses dérivés et particulièrement de ses dérivés chlorés.

Ce Travail a été effectué dans le laboratoire de M. Berthelot et sous la direction de ce maître illustre. Qu'il me permette de lui exprimer ici ma reconnaissance pour les bienveillants conseils qu'il n'a cessé de me donner.

J'exposerai mes recherches dans l'ordre suivant :

Première Partie.

- Chapitre I. — Acides chloracétiques. Chloracétates.
- Chapitre II. — Hydrolyse de l'acide trichloracétique.
- Chapitre III. — Acide benzoïque orthochloré.
- Chapitre IV. — Amides chlorés.
- Chapitre V. — Éthers des acides chlorés.

Deuxième Partie.

- Chapitre VI. — Aldéhyde monochloré. Acétal monochloré.

Chapitre VII. — Chlorures d'acétyle chlorés.

Chapitre VIII. — Chlorures des acides aromatiques.

Troisième Partie.

Chapitre IX. — Chlorure de phtalyle et phtalide.

Chapitre X. — Salicylures et saligénates.

Chapitre XI. — Acétosalicyle et parasalicyle.

Chapitre XII. — Aldéhyde salicylique monochloré. — Chlorosaligénine.

Conclusions.

PREMIÈRE PARTIE.

CHAPITRE I.

ACIDES CHLORACÉTIQUES, CHLORACÉTATES.

Dans ce Chapitre, je compléterai l'étude thermochimique des acides chloracétiques.

L'acide monochloracétique a été brûlé dans la bombe par MM. Berthelot et Matignon. On déduit du nombre obtenu par ces savants la chaleur de formation à partir des éléments de l'acide solide. Elle est égale à $+125^{\text{Cal}},9$.

M. Louguinine (1) a mesuré la chaleur de dissolution de l'acide solide ($-2^{\text{Cal}},3$) et sa chaleur de neutralisation par la soude ($+14^{\text{Cal}},3$).

De mon côté, j'ai mesuré la chaleur de neutralisation de l'acide par l'ammoniaque



On voit que les chaleurs de neutralisation de l'acide

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. LXXXVI, p. 1329.

chloré sont notablement supérieures à celles de l'acide acétique et l'on peut en conclure que la présence du chlore accroît l'énergie de l'acide acétique.

Mais la comparaison des chaleurs de neutralisation est insuffisante pour caractériser l'énergie des acides.

Les chaleurs de neutralisation répondent, en effet, à des phénomènes complexes dans lesquels le dissolvant joue un rôle prépondérant. Pour cette raison, M. Berthelot a proposé de rapporter autant que possible à l'état solide les chaleurs de formation des sels. Je me suis efforcé, dans la suite, d'obtenir solides quelques-uns des sels des acides que j'ai étudiés.

Les monochloracétates de potassium et de sodium sont extrêmement solubles et peu stables (ils se décomposent en chlorure métallique et glycolide). Cependant, Norton et Tcherniak (¹) ont obtenu du chloracétate de sodium sec par l'action de l'acide pur sur l'alcoolate de sodium.

J'ai été plus heureux avec les sels ammoniacaux. J'ai obtenu d'abord le monochloracétate d'ammoniaque sec $C^2ClH^3O^2.AzH^3$ soit en faisant arriver très lentement du gaz ammoniac sec sur de l'acide monochloracétique pur et sec, ou, plus facilement, en évaporant une solution neutre et concentrée du sel dans le vide. On a soin, lorsqu'on mélange les solutions concentrées d'acide et d'ammoniaque, d'éviter une élévation notable de température qui entraînerait une décomposition du sel.

On abandonne plusieurs jours la dissolution dans le vide en présence de chaux vive, puis, lorsque la cristallisation est assez avancée, on décante l'eau mère, on dispose les cristaux sur des plaques de porcelaine et on les abandonne dans le vide, ou, mieux, dans une atmosphère raréfiée d'ammoniaque sèche.

On obtient finalement une masse amorphe qui ren-

(¹) *Bull. Soc. Chim.*, t. XXX, p. 602.

ferme 15,11 pour 100 d'ammoniaque au lieu de 15,24 calculé.

Le sel mis en solution dans l'eau lui communiquait une réaction sensiblement neutre, mais, au bout de quelques semaines, le sel était devenu franchement acide.

Le chloracétate d'ammoniaque est instable. L'eau bouillante le transforme intégralement en sel ammoniac et acide glycolique. Le sel anhydre, lorsqu'on le chauffe, ne donne que des traces d'amide chloré; il se transforme en sel ammoniac et glycolide.

Un excès d'ammoniaque est absorbé par le chloracétate neutre en donnant des produits très liquéfiables qui, dans le vide, abandonnent le gaz ammoniac. Il se forme évidemment des combinaisons dissociables analogues aux combinaisons d'ammoniaque et d'acétate



découvertes par M. Troost (¹), qui en a étudié la dissociation.

Il existe aussi un monochloracétate acide que j'ai obtenu très simplement : on divise en deux portions égales une solution très concentrée d'acide pur; la première portion est neutralisée par de l'ammoniaque pure du commerce, versée goutte à goutte en évitant une élévation de température; on ajoute ensuite la deuxième portion d'acide et l'on refroidit à -15° . Si le refroidissement est lent, on obtient de beaux cristaux que l'on essore et que l'on sèche entre des doubles de buvard. Ils correspondent à la formule $(\text{C}^2\text{H}^3\text{ClO}^2)^2.\text{AzH}^3.\text{H}^2\text{O}$. Ils devraient donc renfermer 7,56 pour 100 d'ammoniaque. J'ai

(¹) *Bull. Soc. Chim.*, t. XXXVIII, p. 184.

trouvé, en fait, 7,61, 7,42 et 7,32. Abandonnés dans le vide sec, ils retiennent 1 molécule d'eau.

Le sel neutre se dissout dans l'eau en absorbant $-2^{\text{Cal}},7$, la chaleur de dissolution du sel acide est égale à $-8^{\text{Cal}},9$.

On en déduit les chaleurs de formation des sels solides

$$\begin{aligned} \text{C}^2\text{H}^3\text{ClO}^2 \text{ sol.} + \text{Az H}^3 \text{ gaz.} &= \text{C}^2\text{H}^3\text{ClO}^2 \cdot \text{Az H}^3 \text{ sol.} + 21^{\text{Cal}},9 \\ 2\text{C}^2\text{H}^3\text{ClO}^2 \text{ sol.} + \text{H}^2\text{O sol.} + \text{Az H}^3 \text{ gaz.} & \\ = (\text{C}^2\text{H}^3\text{ClO}^2)^2 \text{Az H}^3 \cdot \text{H}^2\text{O} \dots\dots\dots & \left. \begin{array}{l} / \\ -24^{\text{Cal}},4 \end{array} \right\} \end{aligned}$$

La chaleur d'hydratation du sel acide pouvant correspondre à un dégagement ou à une absorption de chaleur de $\pm 2^{\text{Cal}}$ environ, il est difficile d'affirmer que la fixation d'une première molécule d'ammoniaque sur la molécule double d'acide dégage plus de chaleur que la fixation d'une seconde molécule.

En revanche, on voit nettement que la chaleur de formation du monochloracétate neutre est notablement supérieure à celle de l'acétate ($+18^{\text{Cal}},3$); elle est comparable aux chaleurs de formation du formiate ($+20^{\text{Cal}},9$), du glycolate ($+21^{\text{Cal}},5$), du picrate ($+22^{\text{Cal}},9$).

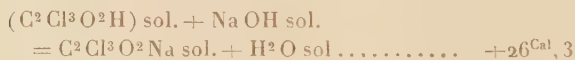
Pour le trichloracétate, nous allons trouver une valeur plus considérable encore. Je dirai auparavant quelques mots à propos de l'action de la chaleur sur le monochloracétate. On sait, et j'y reviendrai tout à l'heure, que les sels ammoniacaux soumis à l'action de la chaleur perdent une molécule d'eau et donnent des amides. Le mode de dédoublement correspond, en général, à une absorption de -3^{Cal} environ. On voit, au contraire, par un calcul très simple, que la décomposition du chloracétate d'ammoniaque en sel ammoniac et glycolide ⁽¹⁾ correspond à un dégagement de chaleur de $+6^{\text{Cal}},6$.

(1) La chaleur de formation de l'acide glycolique a été déterminée par M. Stohmann. Celle du glycolide se déduit des mesures de M. de Forcrand.

Ceci explique pourquoi le chloracétate d'ammoniaque ne donne que des traces (légère odeur) de chloracétamide lorsqu'on le chauffe.

L'acide trichloracétique a été étudié par MM. Berthelot et Matignon, qui en ont déterminé la chaleur de combustion, d'où l'on déduit la chaleur de formation à partir des éléments de l'acide trichloracétique solide. Elle est égale à $+144^{\text{Cal}};7$.

M. Louguinine a mesuré la chaleur de dissolution de cet acide en liqueur étendue ($+2^{\text{Cal}};9$), la chaleur de neutralisation par la soude ($+14^{\text{Cal}};1$) et la chaleur de dissolution du trichloracétate de sodium ($+1^{\text{Cal}};7$). Ces valeurs présentent quelques anomalies sur lesquelles je reviendrai en détail dans le prochain Chapitre. Je me bornerai, pour le moment, à en déduire la chaleur de formation du sel solide



C'est là une valeur considérable, supérieure aux chaleurs de formation des sels de sodium des acides organiques et, en particulier, de l'acétate ($18^{\text{Cal}};3$), du formiate ($22,3$); elle est égale à la chaleur de formation de l'oxalate ($26,5 \times 2$).

Il eût été intéressant d'avoir le terme intermédiaire entre l'acide acétique et l'acide trichloré, mais le monochloracétate de sodium pur n'est pas connu.

Ceci m'a engagé à étendre ces recherches aux trichloracétates ammoniacaux.

Dumas (¹) a décrit un trichloracétate neutre d'ammo-

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXXIII, p. 83.

niaque $2\text{C}^2\text{Cl}^3\text{O}^2.\text{AzH}^1 + 5\text{H}^2\text{O}$, obtenu en évaporant une solution neutre d'acide et d'ammoniaque. Divers auteurs ont, depuis, attribué à ce sel la formule



Quant à moi, j'ai obtenu un sel bien cristallisé et renfermant 7,47 pour 100 d'ammoniaque. La formule de Dumas conduit à une teneur de 7,54 pour 100.

Le sel, abandonné dans le vide en présence de chaux vive, se déshydrate sans perdre une dose notable d'ammoniaque. Le sel sec renfermait 9,14 pour 100 d'ammoniaque au lieu de 9,47 (calculé pour $\text{C}^2\text{Cl}^3\text{O}^2.\text{AzH}^1$).

Enfin, en opérant comme pour l'acide monochloré, j'ai obtenu un sel acide $2\text{C}^2\text{Cl}^3\text{O}^2\text{H}.\text{AzH}^3.\text{H}^2\text{O}$ qui, dans le vide, conserve une molécule d'eau. Il renfermait 4,66 pour 100 d'ammoniaque au lieu de 4,69 (calculé).

Le sel neutre hydraté se dissout dans l'eau en absorbant $-13^{\text{Cal}},7$; le sel anhydre absorbe $-1^{\text{Cal}},2$; le sel acide $-2^{\text{Cal}},08$. J'ai mesuré la chaleur de neutralisation de l'acide par l'ammoniaque. Celle-ci varie avec la dilution.

J'ai trouvé :

$\text{C}^2\text{Cl}^3\text{O}^2\text{H}(2^{\text{lit}}) + \text{AzH}^3(2^{\text{lit}})$, dégage.....	$+13,20^{\text{Cal}}$
$\text{C}^2\text{Cl}^3\text{O}^2\text{H}$ solide, se dissout dans 2^{lit} d'eau.....	$+2,07$
$\text{C}^2\text{Cl}^3\text{O}^2.\text{AzH}^1$ solide, se dissout dans 4^{lit} d'eau ...	$-1,20$

J'en déduis :

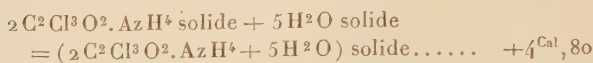
$$\text{C}^2\text{Cl}^3\text{O}^2\text{H sol.} + \text{AzH}^3 \text{ gaz.} = \text{C}^2\text{Cl}^3\text{O}^2.\text{AzH}^1 \text{ sol.} + 25,27$$

nombre comparable à la chaleur de formation de l'oxalate ($24^{\text{Cal}},3 \times 2$) et supérieur à celles de l'acétate ($18^{\text{Cal}},3$) et du monochloracétate ($21^{\text{Cal}},9$).

On voit donc bien que l'énergie acide croît régulièrement de l'acide acétique aux acides monochloré et trichloré. L'anomalie présentée par la chaleur de neutralisa-

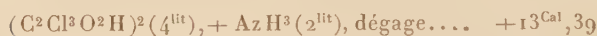
tion de l'acide trichloré par la soude est due uniquement à l'influence du dissolvant.

La chaleur de formation du trichloracétate hydraté

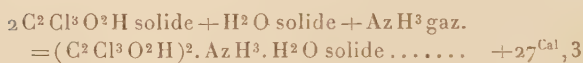


correspond à $+0^{\text{Cal}}, 98$ par molécule d'eau solide, ce qui est tout à fait normal.

La chaleur de formation du sel acide se déduit des valeurs précédentes auxquelles je joindrai la suivante :



On a donc :



Cette fois encore, si l'on négligeait la chaleur d'hydratation du sel acide, on pourrait dire que la première molécule d'ammoniaque, en s'unissant à deux molécules d'acide, dégage plus de chaleur que la seconde molécule.

CHAPITRE II.

HYDROLYSE DE L'ACIDE TRICHLORACÉTIQUE.

L'état des corps dissous est un des problèmes qui provoquent actuellement le plus de discussions et de recherches. La cryoscopie, l'ébullioscopie; la mesure des pressions osmotiques, des conductibilités électriques, des variations de volume, des propriétés optiques sont autant de modes d'investigation qui conduisent, par des voies diverses, sinon à des résultats numériquement semblables, tout au moins à des conceptions analogues de l'état dissous.

Sur toutes ces méthodes, la méthode thermochimique

offre l'avantage d'être théoriquement la plus directe puisque, sans aucune hypothèse, elle fait connaître l'énergie mise en jeu dans la transformation du corps dissous. En revanche, cette énergie étant relativement faible, eu égard, le plus souvent, à la masse énorme du dissolvant, les variations thermiques sont trop minimes pour se prêter à des mesures exactes.

J'ai pu cependant appliquer la méthode thermochimique à l'étude de l'acide trichloracétique dilué. Voici comment j'y ai été conduit :

D'après ce que l'on sait actuellement, on peut dire qu'il existe une relation très étroite entre les propriétés chimiques, l'énergie acide notamment, des corps dissous et les conductibilités électriques de leurs solutions.

Je rappelle d'abord que la conductibilité moléculaire μ d'un acide dissous augmente avec la dilution ν et tend vers une limite μ_{∞} qui est à peu près la même ($370,10^{-7}$ par rapport au mercure) pour tous les acides.

De sorte que tous les acides tendent vers un certain *état-limite* correspondant à l'état de dilution infinie.

Pour les acides forts, pour l'acide chlorhydrique notamment, aux dilutions moyennes (1^{lit} à 20^{lit}) μ est peu différent de μ_{∞} ; l'acide est donc très près de son état limite et, en effet, les mesures de M. Berthelot montrent que la chaleur de dilution de cet acide est négligeable dès que le volume initial de la solution devient égal à 2^{lit} .

Pour les acides organiques au contraire, pour l'acide acétique par exemple, μ est d'abord très faible ($\mu = 4$ pour $\nu = 8^{\text{lit}}$) et ce n'est que pour des valeurs de ν très considérables que μ se rapproche de sa valeur limite. Les acides organiques dissous sont donc, aux dilutions ordinaires, très éloignés de leur état limite et, en effet, les expériences de M. Berthelot montrent que la chaleur de dilution de l'acide acétique est négligeable lorsqu'on étend une solution normale de cet acide.

Ostwald a représenté la conductibilité moléculaire μ des acides dissous par des équations de la forme

$$\frac{\mu^2}{\mu_{\infty}(\mu_{\infty} - \mu)} = K\nu,$$

K étant une constante caractéristique de l'acide.

On aurait pour K les valeurs suivantes :

Acide formique.....	K = 0,0002
Acide acétique.....	K = 0,000018
Acide acétique monochloré....	K = 0,0015
» dichloré.....	K = 0,054
» trichloré.....	K = 1,21

On voit que, pour l'acide trichloré, K est *cent mille fois* plus grand que pour l'acide acétique.

A la variation rapide de la conductibilité correspond une transformation rapide de l'état de l'acide dissous. Celle-ci doit se manifester par des valeurs très appréciables des chaleurs de dilution de l'acide trichloracétique. J'ai donc entrepris de déterminer les chaleurs de dissolution de cet acide aux différentes concentrations et de les comparer aux valeurs de la conductibilité électrique.

Pour mesurer la chaleur de dissolution de l'acide aux concentrations fortes, je ne pouvais songer à opérer directement, vu surtout l'incertitude sur la chaleur spécifique de la liqueur finale. Il est au contraire très simple de préparer à l'avance des solutions concentrées d'acide que l'on amène ensuite à un volume déterminé; les deux liqueurs que l'on mélange étant à la même température, on n'a pas à connaître la chaleur spécifique de la solution primitive.

Soient D (ν , V) la chaleur de dilution correspondant au volume initial ν et au volume final V; Q (V), la chaleur de dissolution pour un volume V (8^{lit} par exemple); la différence de ces deux grandeurs mesurées directement re-

présente la chaleur de dissolution de l'acide solide dans le volume ν d'eau.

Celle-ci est assez bien représentée par l'équation

$$(1) \quad Q(\nu) = 3^{\text{Cal}},6 \left[1 - \frac{1}{5\sqrt[3]{\nu}} - \frac{1}{5\sqrt[3]{\nu^2}} \right].$$

Voici les nombres donnés par l'expérience, comparés aux valeurs déduites de la formule :

Valeurs de ν .	Valeurs de Q		Valeurs de ν .	Valeurs de Q	
	calculé.	trouvé.		calculé.	trouvé.
lit	Cal	Cal	lit	Cal	Cal
8	2,70	2,70	1,35	1,69	1,75
6	2,58	2,55	1	1,44	1,45
4	2,42	2,40	0,91	1,35	1,32
3	2,26	2,31	0,70	1,07	1,05
2	1,99	2,07			

Pour les valeurs de ν inférieures à $0^{\text{lit}},70$, la concordance ne se maintient pas et l'on obtient une portion de courbe sensiblement rectiligne assez bien représentée par l'équation

$$(2) \quad Q = -3^{\text{Cal}},37 + 7,94 \nu.$$

On a en effet les valeurs suivantes pour Q :

Valeurs de ν .	Valeurs de Q		Valeurs de ν .	Valeurs de Q	
	calculé.	trouvé.		calculé.	trouvé.
lit	Cal	Cal	lit	Cal	Cal
0,45	+0,20	+0,20	0,15	-2,18	-2,10
0,35	-0,59	-0,50	0,11	-2,50	-2,50
0,20	-1,78	-1,65			

Les deux courbes se rencontrent pour $\nu = 0^{\text{lit}},6$ environ ; ce point anguleux correspondrait à une transformation ou à un hydrate de l'acide trichloracétique. De plus, la courbe (2) rencontre l'axe des ν pour $\nu = 0^{\text{lit}},42$; à cette

dilution, l'acide solide se dissoudrait sans donner lieu à aucun phénomène thermique.

Il n'y a pas de proportionnalité entre les valeurs de Q déduites de l'équation (1) et les valeurs de μ déduites de la

Fig. 1.



formule d'Ostwald. Mais la valeur de K donnée par Ostwald ne doit être considérée que comme approchée; il suffirait de la modifier légèrement pour que la proportionnalité se manifestât avec une approximation suffisante.

Un calcul rapide semble indiquer que K serait compris entre 2 et 5.

Si l'on appelle m le rapport $\frac{\mu}{\mu_{\infty}}$, qui, dans les idées actuelles, représente la proportion d'acide dissocié, on a, en faisant

$$\begin{array}{lll} K = 1,21 & \text{pour } v = 1, & m = 0,65 \\ & v = 10, & m' = 0,93 \\ K = 5 & v = 1, & m = 0,85 \\ & v = 10, & m' = 0,98 \end{array} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \Delta = 0,28, \\ \Delta = 0,13. \end{array}$$

Donc, pour une valeur de K intermédiaire, on voit que

la proportion d'acide dissocié varie d'environ deux dixièmes lorsqu'on passe de la dilution 1 à la dilution 10. La chaleur de la dilution correspondante vaut $1^{\text{Cal}}, 30$; la chaleur de dissociation électrolytique serait d'environ $+6^{\text{Cal}}$ par molécule.

Quoi qu'il en soit et en se bornant à des comparaisons qualitatives, on voit bien qu'à une variation rapide de la conductibilité électrique de l'acide trichloracétique correspond une variation considérable de la chaleur de dissolution de cet acide. Aux dilutions ordinaires de la Thermochimie, c'est-à-dire aux dilutions variant de 4^{lit} à 20^{lit} , l'acide trichloracétique est comparable aux acides minéraux par sa grande conductibilité électrique. Comme eux, il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur ($+2^{\text{Cal}}, 9$ environ), tandis que *tous les autres acides organiques solides* se dissolvent avec absorption de chaleur.

Au contraire, aux dilutions faibles, l'acide trichloracétique peu conducteur, c'est-à-dire faiblement dissocié, se comporte comme un acide organique ordinaire. Sa chaleur de dissolution devient comparable à celle des autres acides organiques, c'est-à-dire négative.

J'ai insisté sur cet exemple parce qu'il montre quelle influence thermique le dissolvant peut exercer sur les réactions chimiques et combien les chaleurs de neutralisation, par exemple, varient avec la dilution. De là découle la nécessité de rapporter autant que possible à l'état solide les chaleurs de formation des divers composés et des sels en particulier.

Hydrolyse de l'acide trichloracétique en présence de l'acide chlorhydrique. — Pour terminer ce sujet, je dirai quelques mots de l'influence que l'acide chlorhydrique exerce sur l'hydrolyse de l'acide trichloracétique.

Arrhénius a étudié les conductibilités électriques de quelques mélanges d'acides, mais je ne crois pas que l'on

ait abordé pour la voie thermochimique l'étude de la dissociation de pareils systèmes.

Je me suis borné à déterminer aux différentes dilutions la chaleur de dissolution d'une molécule d'acide trichloracétique dans un volume V d'eau tenant déjà en solution une molécule d'acide chlorhydrique.

A cet effet, on mesure la chaleur q dégagée par le mélange de deux molécules des deux acides, dissoutes, l'une dans un volume v , l'autre dans un volume v' , tels que

$$V = v + v'.$$

Soit $Q(v)$ la chaleur de dissolution de l'acide trichloracétique solide dans le volume v , soit $D(v', V)$ la chaleur de dilution de l'acide chlorhydrique donnée par les expériences de M. Berthelot (*Méc. chim.*, t. I, p. 395).

On a, en appelant $Q'(V)$ la grandeur cherchée,

$$Q'(V) = q + Q(v) - D'(v, V).$$

Voici, tous calculs faits, les valeurs obtenues; elles montrent que la chaleur Q' correspondant à un volume V est sensiblement égale à la valeur de Q correspondant à un volume $\frac{V}{2}$ d'eau pure:

	lit	Cal		lit	Cal
Q'	2.....	1,40	Q	1.....	1,44
	6.....	2,31		3.....	2,31
	4.....	2,03		2.....	2,07
	10.....	2,50		5.....	2,50
	5.....	2,10		2,5....	2,19
	20.....	2,61		10.....	2,80
	12.....	2,65		6.....	2,58
	8.....	2,45		4.....	2,40

Il semblerait donc que, aux dilutions supérieures à 2^{lit} , c'est-à-dire telles que la dissociation de l'acide chlorhydrique varie peu avec la dilution, l'acide trichloracétique dissous dans un volume V , en présence d'acide chlorhy-

drique, serait à peu près dans le même état que dans un volume $\frac{V}{2}$ d'eau pure.

Par conséquent, la conductibilité spécifique d'un mélange à volumes égaux de deux solutions équivalentes des deux acides serait *sensiblement* la moyenne arithmétique des conductibilités des deux solutions primitives. Autrement dit, les deux solutions seraient isohydriques.

En fait, il n'en est rien. Pour que deux solutions *isothermiques* fussent en même temps *isohydriques*, il faudrait que les chaleurs de dissociation électrolytique des deux acides fussent égales, et il n'y a pas de raison pour qu'il en soit ainsi.

Mais je crois qu'une comparaison des conductibilités électriques des mélanges des deux acides considérés, d'une part, et des phénomènes thermiques signalés ci-dessus, d'autre part, pourrait conduire à une évaluation assez exacte des chaleurs de dissociation de l'un et l'autre acide.

Une autre conséquence des expériences précédentes est la suivante : tandis que la dilution de chacun des acides dégage de la chaleur, il peut arriver que le mélange des deux dissolutions en absorbe. C'est ce que j'ai observé en mélangeant les deux liqueurs



le mélange absorbe — 0^{Cal},075.

Enfin, il résulte des considérations précédentes :

1° Que la chaleur de neutralisation d'un mélange d'acides n'est pas égale à la somme des chaleurs de neutralisation des deux acides ;

2° Que la chaleur de dissolution d'un mélange d'acides n'est pas égale à la somme des chaleurs de dissolution des deux acides.

Ces deux remarques m'ont permis d'expliquer après coup certaines discordances que j'avais observées, trois ans au-

paravant, dans mes expériences relatives à la décomposition par l'eau des chlorures acides.

Elles me conduiront dans la suite à préciser les conditions de mes expériences et à modifier légèrement mes premiers résultats.

CHAPITRE III.

ACIDE CHLOROBENZOÏQUE (ORTHO).

J'ai préparé l'acide benzoïque chloré (ortho) par le procédé de Chiozza (1), c'est-à-dire par l'action du perchlore de phosphore sur l'acide salicylique ou mieux sur le salicylate de méthyle (huile de *Gaultheria*). On sait qu'il se forme une combinaison complexe $C^7H^1O^3PCl^3$ que Gerhardt avait prise pour du chlorure de salicyle. Cette combinaison distillée à plusieurs reprises se décompose en oxychlorure de phosphore, phénylchloroforme, chlorure de benzoyle orthochloré et d'autres produits encore.

Le chlorure de benzoyle orthochloré constitue la majeure partie des portions bouillant à 220°-240°. Par une série de rectifications j'ai obtenu le produit pur passant à 237°. Je l'étudierai plus loin.

En décomposant par l'eau bouillante ce chlorure acide, on obtient par refroidissement de magnifiques aiguilles d'acide chlorobenzoïque que l'on purifie par de nombreuses cristallisations de l'acide et de ses sels. On peut même faire cristalliser l'acide dans l'alcool : on obtient alors des prismes plus volumineux appartenant au système clinorhombique.

Analyse.

	Calculé.	Trouvé.
C.....	53,67	53,53
H.....	3,19	3,24
Cl	22,68	22,50

(1) *Ann. de Liebig*, t. LXXXIII, p. 317.

J'ai déduit la chaleur de formation de cet acide de la mesure de sa chaleur de combustion. Je donnerai, une fois pour toutes, quelques détails sur la façon dont j'ai opéré.

J'ai brûlé l'acide chlorobenzoïque, amené sous forme de pastilles, dans la bombe calorimétrique, en présence d'acide arsénieux. J'employais 20^{cc} d'une solution chlorhydrique renfermant par litre 19^{gr}, 8 d'anhydride arsénieux.

L'expérience dure dix minutes; quand tout le chlore est absorbé et que la marche du thermomètre est devenue régulière, on ouvre la bombe et on la rince. Les eaux de lavage sont réparties en deux portions égales. Dans la première portion, un titrage au permanganate fera connaître la proportion d'acide arsénieux transformée en acide arsénique (soit 2450^{cal} par gramme d'oxygène fixé); on dosera, dans la deuxième portion, l'acide nitrique formé pendant la combustion.

Voici le détail des expériences :

Masse en eau de la bombe (accessoires, solution ar- sénieuse, etc.)	2424 ^{gr}	2424	2424,4	2424
Poids de matière.....	1 ^{gr} ,0285	0,965	1,0358	1,0144
Durée de l'expérience.....	$n = 9^m$	10	10	12
Élévation de tempér. brute.	1°, 940	1°, 853	1°, 970	1°, 899
» corrigée..	2°, 014	1°, 923	2°, 042	2°, 001
Chaleur dégagée.....	4882 ^{cal}	4661 ^{cal} , 35	4950 ^{cal} , 62	4850 ^{cal} , 5
Corrigée. $\left. \begin{array}{l} \text{Fer (20,77)} \\ \text{» As}^2\text{O}^3 \text{ (53,90)} \\ \text{» AzO}^3\text{H (6,80)} \end{array} \right\}$	81,47	98,44	93,56	84,2
	4800,53	4562,91	4857,06	4766 ^{cal} , 3
Soit pour 1 ^{gr}	4667 ^{cal} , 5	4718,60	4689,20	4698,6
Moyenne.....		4693 ^{cal} , 6		

On déduit de ce nombre :

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant
et à pression constante..... $+734^{\text{Cal}},5$
Chaleur de formation à partir des éléments (carbone
diamant) de l'acide benzoïque chloré solide $(^1)$... $+103^{\text{Cal}}$

Substitution du chlore dans l'acide benzoïque (j'adopte
le nombre $+94^{\text{Cal}},2$ pour la chaleur de fusion de l'acide
benzoïque):

$\text{C}^7\text{H}^5\text{O}^2 \text{ sol.} + \text{Cl}^2 = \text{C}^7\text{H}^5\text{ClO}^2 \text{ sol.} + \text{HCl gaz} \dots\dots +31^{\text{Cal}},4$

Nombre tout à fait comparable à la chaleur de substitu-
tion du chlore dans l'acide acétique.

Chlorobenzoate de potassium. — Pour établir la cha-
leur de formation de ce sel, rapportée à l'état solide, il eût
été nécessaire d'obtenir le sel à l'état sec et pur. Le chlo-
robenzoate de potassium est tellement soluble dans l'eau
que j'ai dû le faire cristalliser dans l'alcool. J'ai obtenu
ainsi des cristaux orthorhombiques très simples (h, q, p)
correspondant à la formule $\text{C}^7\text{H}^4\text{ClO}^2\text{K} + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$. Ces
cristaux conservent l'eau de cristallisation dans l'étuve
à 120° . Ils se dissolvent dans l'eau en dégageant $+0^{\text{Cal}},72$
par molécule de sel ($2\text{C}^7\text{H}^4\text{ClO}^2\text{K} + \text{H}^2\text{O}$).

J'ai ensuite déterminé la chaleur de neutralisation de
l'acide par la potasse. Le système

(1) $\text{C}^7\text{H}^5\text{ClO}^2(100^{\text{lit}}) + \text{KOH diss.}$

dégage $+15^{\text{Cal}},5$; nombre notablement supérieur à la
chaleur de neutralisation ($+14^{\text{Cal}}$) par la potasse de l'a-
cide benzoïque dissous (60^{lit}) $(^2)$.

(1) J'adopte pour ces calculs les valeurs suivantes des chaleurs de
formation

$\text{CO}^2 + 94^{\text{Cal}},3$; $\text{H}^2\text{O liqu.} + 69^{\text{Cal}}$; $\text{HCl dissous} + 39^{\text{Cal}},4$; $\text{HCl gaz} + 22^{\text{Cal}}$.

(2) M. BERTHELOT, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e série, t. XXIX; p. 329
et 346.

Mais, à cause de la faible solubilité de ces acides, les nombres précédents ne doivent être considérés que comme approximatifs.

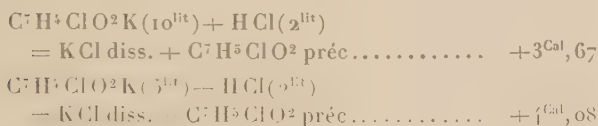
D'autre part, si l'on fait dissoudre un certain poids d'acide solide dans la proportion équivalente de potasse ($\text{KOH} = 8^{\text{lit}}$) on trouve que le système



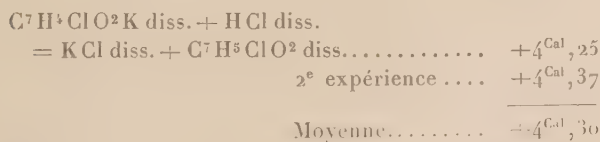
dégage $+ 9^{\text{Cal}}, 7$; on déduit alors, par différence des systèmes (1) et (2), la chaleur de dissolution de l'acide solide, soit $- 5^{\text{Cal}}, 8$.

Comme vérification, on peut précipiter par l'acide chlorhydrique une solution neutre de chlorobenzoate de potassium.

J'ai trouvé :



Mais une portion de l'acide (1 mol. = 120^{lit} environ) reste dissoute; ceci entraîne une correction de $0^{\text{Cal}}, 58$ pour la première équation; de $0^{\text{Cal}}, 29$ pour la seconde. On a finalement



Ce nombre, retranché de la chaleur de neutralisation de l'acide chlorhydrique, redonne bien le nombre précédemment obtenu $+ 9^{\text{Cal}}, 4$.

On a dès lors tous les éléments nécessaires pour calculer

la chaleur de formation du sel solide :

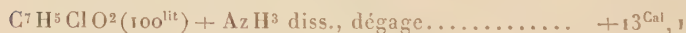


$$= (\text{C}^7\text{H}^5\text{ClO}^2\text{K} + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}) \text{ sol.} + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O sol} \dots\dots\dots + 22^{\text{Cal}},5$$

La chaleur de formation du sel anhydre différerait du nombre précédent d'une calorie environ en plus ou en moins. La chaleur de formation du benzoate de potassium, à partir de l'acide et de la potasse solides, est de $+22^{\text{Cal}},5$. Il ne semble donc pas que la présence du chlore dans le noyau modifie beaucoup l'énergie de l'acide benzoïque. C'est ce que confirme l'étude du sel ammoniacal.

Chlorobenzoate d'ammoniaque. — J'ai obtenu ce composé, extrêmement soluble dans l'eau et décomposable d'ailleurs par l'eau bouillante, en saturant de gaz ammoniac sec une solution d'acide chlorobenzoïque dans l'éther sec. Il se dépose une poudre légère qui renferme 9,66 pour 100 d'ammoniaque (calculé 9,79). Le chlorobenzoate neutre d'ammoniaque se dissout dans l'eau ($1^{\text{mol}} = 8^{\text{lit}}$), avec une absorption de chaleur de $-0^{\text{Cal}},43$.

J'ai d'autre part mesuré la chaleur de neutralisation par l'ammoniaque de l'acide benzoïque chloré :



On a dès lors, pour la chaleur de formation du sel solide,



nombre peu différent de la chaleur de formation du benzoate ($+17^{\text{Cal}},3$).

Il y aurait intérêt à examiner si l'acide chlorobenzoïque présente une exception ou si au contraire les masses relatives du corps qui se substitue et du groupement dans lequel s'effectue la substitution jouent un rôle dans les modifications subséquentes des propriétés chimiques.

CHAPITRE IV.

AMIDES DES ACIDES CHLORÉS.

Je veux montrer, dans ce Chapitre, qu'il existe une relation très étroite entre les chaleurs de formation d'un amide et du sel ammoniacal correspondant.

Voici d'abord l'exposé de mes expériences :

Amide monochloracétique. — Je l'ai préparé en faisant agir le gaz ammoniac sec sur le chlorure d'acétyle monochloré.

Pour rendre la réaction plus régulière, les deux corps avaient été préalablement dissous dans du benzène sec. Il se forme un précipité d'amide et de sel ammoniac ; on sépare par l'alcool, et l'on purifie l'amide par une série de cristallisations dans l'eau et l'alcool.

Analyse.

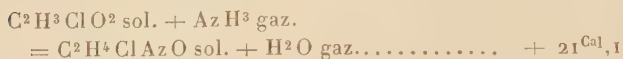
	Calculé.	Trouvé.
C.....	25,67	25,58
H.....	4,27	4,75
Cl.....	37,96	37,63
Az.....	14,97	14,94
O.....	17,11	par diff. 17,10

Ce corps a été brûlé dans la bombe, en présence d'acide arsénieux et avec l'aide du camphre (les expériences effectuées sans l'aide d'un combustible auxiliaire avaient donné des résultats discordants).

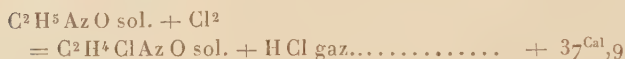
J'ai trouvé :

Chaleur de combustion pour 1 ^{er}	$\left\{ \begin{array}{l} 2591 \\ 2589 \\ 2602 \end{array} \right.$	cal
Moyenne.....	2595	

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant et à pression constante.....	+242 ^{Cal} ,63
Chaleur de formation à partir des éléments de l'amide solide.....	+ 88 ^{Cal} ,9
Chaleur de formation à partir de l'acide solide	



Substitution du chlore dans l'acétamide



la chaleur de formation de l'acétamide étant égale à +73^{Cal}, d'après les mesures de MM. Berthelot et Fogh.

Si l'on adoptait le nombre de MM. Stohmann et Schmidt (+78^{Cal},4), la réaction précédente dégagerait +32^{Cal}.

Amide trichloracétique. — Cet amide s'obtient très facilement, comme on sait, en laissant digérer avec de l'éther trichloracétique une solution concentrée d'ammoniaque. On purifie l'amide par une série de cristallisations dans l'eau et l'alcool.

Analyse.

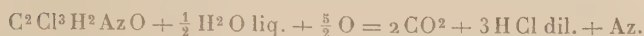
	Trouvé.	Calculé.
C.....	14,76	14,77
H.....	1,22	1,32
Az.....	8,61	»
Cl.....	65,54	65,52

J'ai brûlé ce corps, avec l'aide du camphre, dans la bombe calorimétrique. Après quelques essais peu concordants, j'ai obtenu finalement, avec un produit très pur, la série suivante :

Chaleur de combustion pour 1 ^{re}	}	cal 1020
		1021,5
Moyenne.....		1021

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant.....	+ 165 ^{Cal} ,9
Chaleur de combustion moléculaire à pression constante.....	+ 165 ^{Cal} ,2

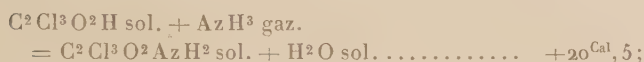
Cette quantité correspond à la réaction



On déduit de cette équation la chaleur de formation de l'amide solide à partir des éléments, soit 107^{Cal},1.

Enfin, on peut calculer :

1° La chaleur de formation de l'amide, à partir de l'acide trichloracétique solide,



2° La chaleur de substitution du chlore dans l'acétamide



réaction qui dégage 33^{Cal},4 $\times$ 3 ou 31^{Cal},4 $\times$ 3, suivant que l'on adopte, pour la chaleur de formation de l'acétamide, le nombre de MM. Berthelot et Fogh ou celui de MM. Stohmann et Schmidt.

Amide chlorobenzoïque (ortho). — L'éther chlorobenzoïque, mis en digestion avec une solution concentrée d'ammoniaque, donne l'amide. On peut aussi l'obtenir par l'action du gaz ammoniac sur le chlorure de benzoyle chloré.

Après quelques cristallisations, on obtient de belles aiguilles, fondant à 140°, 5, et qui renferment 22,98 pour 100 de chlore (au lieu de 22,83, nombre calculé).

Chaleur de combustion pour 1^{gr} :

Première série.....	5188 ^{cal} ,4	5186 ^{cal} ,8
Deuxième série.....	5200 ^{cal} ,4	5220 ^{cal} ,0

J'adopte la moyenne de la dernière série, 5210^{cal}.

J'en déduis :

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant.....	^{Cal} +810,6
Chaleur de combustion moléculaire à pression constante.....	+810,4
Chaleur de formation à partir des éléments.....	+ 61,6
Chaleur de formation à partir de l'acide solide..	+ 16,64

Substitution du chlore dans le benzamide :



la réaction dégage +34^{Cal},3 ou +29^{Cal},8, suivant que l'on adopte, pour la chaleur de formation du benzamide, le nombre de MM. Berthelot et Føgh ou celui de MM. Stohmann et Schmidt.

Comparaison des amides aux sels ammoniacaux. — La première étude thermochimique des amides est due à MM. Berthelot et Føgh, qui ont déterminé les chaleurs de combustion des amides acétique, propionique, benzoïque et oxalique. Depuis, MM. Stohmann et Schmidt, dans un travail d'ensemble sur les amides des acides monobasiques, sont arrivés à cette conclusion générale que la réaction



dégage une quantité de chaleur constante (16^{Cal} en moyenne) pour les amides acétique, propionique, butyrique, ... et benzoïque. En d'autres termes, à partir de l'acide solide et de l'ammoniaque gazeuse, la chaleur de formation d'un amide

est inférieure de 2^{Cal} environ à la chaleur de formation du sel ammoniacal correspondant.

Pour les acides organiques forts, les chaleurs de formation de l'amide et du sel ammoniacal suivent la même marche descendante, ainsi qu'il résulte du Tableau suivant :

Acétate d'ammoniaque et homologues.....	+ $18,3^{\text{Cal}}$
Acétamide et homologues	+ $15,9$
Formiate d'ammoniaque.....	+ $20,9$
Formamide.....	+ $18,7$
Oxalate d'ammoniaque.....	+ $24,3 \times 2$
Oxamide	+ $22,8 \times 2$
Benzoate d'ammoniaque.....	+ $17,3$
Benzamide	+ $15,8$

J'y joins les valeurs obtenues par moi :

Chloracétate d'ammoniaque.....	+ $21,9^{\text{Cal}}$
Chloracétamide.....	+ $21,1$
Trichloracétate d'ammoniaque.....	+ $25,27$
Trichloracétamide.....	+ $20,5$
Chlorobenzoate d'ammoniaque.....	+ $16,50$
Chlorobenzamide.....	+ $16,64$

J'ai cru devoir signaler ces relations étroites entre les chaleurs de formation des amides et des sels ammoniacaux. Elles résultent nettement de mes déterminations comme aussi des recherches antérieures, et elles conduiront sans doute à cet énoncé général que la chaleur d'hydratation d'un amide, avec formation de sel ammoniacal correspondant, est un nombre constant et voisin de 2^{Cal} .

CHAPITRE V.

ÉTHERS ÉTHyliques DES ACIDES CHLORACÉTIQUES
ET BENZOIQUE CHLORÉS.

La chaleur de formation d'un éther liquide à partir de l'acide liquide et de l'alcool est, en général, négative et voisine de -2^{Cal} . A partir de l'acide solide le phénomène absorberait donc -4^{Cal} environ.

Cette règle, énoncée par M. Berthelot, appuyée par ses propres expériences, par celles de M. Longuinine et par les mesures plus récentes de MM. Stohmann, Rodatz et Herzberg, s'applique très exactement aux éthers éthyliques et méthyliques des acides acétique (et homologues), citrique et benzoïque. En fait tous ces acides sont des acides faibles.

Parmi les acides forts, l'acide oxalique paraît obéir à la loi, mais il n'en est pas de même des acides azotique, formique et salicylique dont les éthers sont formés avec dégagement de chaleur.

Il y avait donc quelque intérêt à étudier les éthers des acides chlorés. Voici le détail de mes expériences.

Éther monochloracétique. — J'ai opéré sur un produit commercial que j'ai purifié et analysé.

Le corps distillé à point fixe ($144^{\circ},5$) a été analysé.

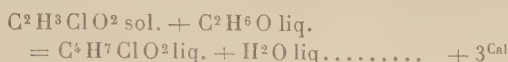
	Calculé.	Trouvé.
C.....	39,18	38,53
H.....	5,71	5,71
Cl.....	28,98	29,15

Un certain poids de ce corps, déposé dans une capsule de platine fermée par une enveloppe de coton-poudre, a été brûlé dans la bombe en présence d'acide arsénieux.

Chaleur de combustion pour 1^{gr} : 4017^{cal} , 4032^{cal} , 4038^{cal} ;
moyenne : 4029^{cal} .

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant.....	^{Cal} +493,6
Chaleur de combustion moléculaire à pression constante.....	+493,9
Chaleur de formation à partir des éléments de l'éther monochloracétique liquide.....	+129,75

On a dès lors, pour la formation de l'éther liquide :



Il semble donc que la formation de l'éther chloracétique soit exothermique; mais il se peut que le nombre trouvé pour la chaleur de formation soit trop faible; l'éther monochloracétique est toujours mélangé d'une proportion notable d'éther dichloré ou trichloré dont il est impossible de le débarrasser. C'est là un fait général dans l'histoire des éthers chlorés (particulièrement des éthers de Lieben) et qui m'a empêché de continuer l'étude thermochimique de ces séries pourtant si intéressantes.

Éther dichloracétique. — Il arrive fréquemment que dans la série des produits de substitution chlorés en CH^2Cl — ..., CHCl^2 — ..., CCl^3 — ...; le terme en CHCl^2 — ... soit le seul que l'on puisse séparer nettement des deux autres. C'est le cas notamment pour l'éther dichloracétique qui, rectifié à point fixe (157°), donne du premier coup à l'analyse les nombres presque théoriques :

	Calculé.	Trouvé.
C.....	30,57	30,29
H.....	3,82	3,78
Cl.....	45,22	45,19

J'ai brûlé ce corps dans la bombe.

Chaleur de combustion pour 1^{gr} : 2958^{cal} , 3, 2944^{cal} , 5;
moyenne : 2951^{cal} , 4.

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant et à pression constante.....	+463 ^{Cal} ,31
Chaleur de formation à partir des éléments de l'éther dichloracétique liquide.....	+130 ^{Cal} ,7

Substitution du chlore dans l'éther acétique



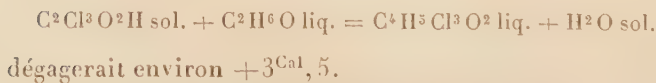
ce qui est un nombre tout à fait normal. L'éther chloracétique au contraire nous eût donné un nombre beaucoup plus fort (') : +35^{Cal},6 environ.

Éther trichloracétique. — Je n'ai pas pu obtenir ce corps pur, il est toujours mélangé d'éther monochloré ou dichloré, de sorte que la valeur obtenue pour la chaleur de combustion est certainement trop forte. Elle conduirait, même en tenant compte de la proportion d'impureté décelée par l'analyse, à des conclusions qui me paraissent inacceptables.

J'ai bien essayé de déduire la chaleur de formation de l'éther trichloracétique de l'action exercée par l'alcool absolu sur le chlorure de trichloracétyle, mais là encore la présence inévitable, dans le chlorure acide, d'une proportion notable de chlorure de phosphore introduit une correction tout à fait aléatoire.

Ces réserves faites, et elles montrent combien l'état de pureté absolue des corps est indispensable dans les recherches thermochimiques, je me bornerai à noter pour mémoire le nombre que j'ai déduit de la décomposition du chlorure de trichloracétyle par l'alcool.

La réaction



(') La substitution chlorée dans l'acétamide dégage aussi, je le rappelle, environ 35^{Cal}.

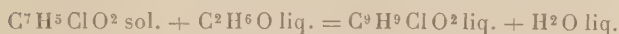
Éther chlorobenzoïque (ortho). — Je l'ai obtenu par l'action du chlorure de benzoyle orthochloré sur l'alcool. Le produit distillé à point fixe contenait 18,95 pour 100 de chlore au lieu de 19,23. Je n'ai pas pu l'obtenir plus pur.

Brûlé dans la bombe calorimétrique, il a
dégagé par gramme de substance..... +5773^{Cal},4

D'où je déduis :

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant.....	+1065,2 ^{Cal}
Chaleur de combustion moléculaire à pression constante.....	+1066,4
Chaleur de formation à partir des éléments de l'orthochlorobenzoate d'éthyle liquide.....	+ 97,7

La réaction



absorbe —6^{Cal},2.

En d'autres termes, l'acide chlorobenzoïque obéirait comme l'acide benzoïque à la loi générale énoncée par M. Berthelot; la substitution du chlore n'altérerait pas le caractère acide de l'acide benzoïque aussi bien à l'égard de la formation des éthers qu'à l'égard de la formation des sels et des amides. Le contraire se présenterait pour l'acide acétique; la substitution du chlore dans ce composé produit un accroissement de l'énergie acide; accroissement qui se manifeste à la fois dans la formation des sels, dans la formation des amides et aussi, semble-t-il, dans la formation des éthers.

C'est la conclusion la plus générale que l'on puisse tirer de la première Partie de ce travail.

DEUXIÈME PARTIE.

Les recherches que je vais exposer maintenant ont pour objet :

1° La comparaison des deux séries isomériques constituées : l'une, par les dérivés chlorés de l'aldéhyde acétique; l'autre, par le chlorure d'acétyle et ses dérivés chlorés;

2° L'étude thermochimique de la transformation des aldéhydes en acides;

3° L'étude des chlorures des acides aromatiques.

CHAPITRE VI.

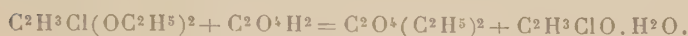
ALDÉHYDE MONOCHLORÉ, ACÉTAL ET ACÉTAL MONOCHLORÉ.

Je dirai d'abord comment j'ai obtenu les corps étudiés dans ce Chapitre. L'action du chlore sur l'éther sec donne naissance, comme on sait, à de l'éther bichloré ou plutôt à un mélange d'éthers plus ou moins chlorés dont on ne peut isoler un produit défini passant à point fixe. Quoiqu'il en soit, les portions bouillant vers 145° sont constituées presque uniquement par de l'éther bichloré. Celui-ci, traité par l'éthylate de sodium, est transformé en acétal monochloré (1). L'acétal monochloré passe à point fixe à 157°, mais il retient toujours un peu d'acétal bichloré, ce qui a dû abaisser un peu la valeur de la chaleur de combustion. En voici l'analyse :

(1) NATTERER, *Monatshefte f. Chemie*, t. III, p. 444.

	Calculé.	Trouvé.
C.....	47,21	46,70
H.....	8,52	8,50
Cl.....	23,27	23,60

L'acétal monochloré, traité par de l'acide oxalique sec, donne de l'oxalate d'éthyle et de l'aldéhyde monochloré hydraté



Celui-ci, refroidi par un mélange de glace et de sel, est additionné peu à peu d'un demi-volume d'acide sulfurique concentré.

Il se développe alors un magma cristallin qu'on lave à l'eau glacée et que l'on purifie par des cristallisations dans l'alcool. C'est le polymère cristallisé de l'aldéhyde monochloré, dont j'ai fait l'analyse

	Calculé.	Trouvé.
C.....	30,57	30,80
H.....	3,82	3,90
Cl.....	45,22	44,90

J'ai vainement essayé de transformer ces cristaux en aldéhyde monochloré liquide par une simple distillation; le liquide qui distille se polymérise presque instantanément. J'ai dû me résoudre à faire passer les vapeurs sur de la pierre ponce imprégnée de sulfate de cuivre sec et chauffée à 100°.

J'ai pu conserver ainsi l'aldéhyde liquide pendant plusieurs jours. Malheureusement, le produit est loin d'être pur, il m'a donné à l'analyse

	Calculé.	Trouvé.
C.....	30,57	31,00
H.....	3,82	3,90
Cl.....	45,22	44,70

R.

3

On trouvera les détails de ces diverses opérations dans le Mémoire déjà cité. Les corps de cette série sont certainement ceux qui m'ont coûté le plus d'efforts et qui m'ont donné les résultats les moins certains. Les écarts donnés par l'analyse laissent, en effet, quelque doute sur la précision des mesures thermochimiques. J'attachais une importance primordiale à l'étude des éthers chlorés de Lieben. L'impossibilité où j'ai été d'obtenir ces corps dans un état de pureté suffisante m'a contraint d'y renoncer.

Aldéhyde monochloré liquide. — J'ai brûlé ce corps dans la bombe, avec l'aide du camphre et en présence de la solution arsénieuse. Une capsule de platine, recouverte par une membrane de coton azotique, enfermaient le produit soumis à l'expérience.

$$\text{Chaleur de combustion pour } 1^{\text{gr}}. \left\{ \begin{array}{l} 2985^{\text{cal}} \\ 2988^{\text{cal}} \end{array} \right.$$

Les deux nombres sont identiques, mais ce n'est là qu'une coïncidence. La méthode ne comporte pas ce degré de précision.

Des valeurs précédentes je déduis :

- 1° La chaleur de combustion moléculaire de l'aldéhyde monochloré à volume constant ou à pression constante. $+234^{\text{Cal}}, 56$
- 2° La chaleur de formation à partir des éléments de l'aldéhyde monochloré liquide $+62^{\text{Cal}}, 44$

M. Berthelot a mesuré, en commun avec M. Matignon, la chaleur de combustion du chloroforme. Précédemment le même savant avait mesuré la chaleur de transformation du chloral en chloroforme (et formiate de potasse). On connaît donc la chaleur de formation, à partir des éléments, du chloral liquide; elle est égale à $+77^{\text{Cal}}$. Celle de l'aldéhyde acétique est $+57^{\text{Cal}}, 1$.

On a dès lors, pour les substitutions successives du chlore dans l'aldéhyde :



On voit que les substitutions successives du chlore dans le groupement CH^3 — de l'aldéhyde correspondent à un phénomène thermique sensiblement constant. On peut, dès lors, évaluer la chaleur de formation probable de l'aldéhyde bichloré. Elle serait voisine de $+70^{\text{Cal}}$.

Je calculerai aussi la chaleur dégagée par l'oxydation de l'aldéhyde avec formation de l'acide correspondant. Il résulte des travaux de MM. Berthelot et Louguinine qu'à cette transformation correspond un dégagement de chaleur sensiblement constant ($+62^{\text{Cal}}, 6$ en moyenne) pour les aldéhydes de la série grasse (aldéhydes acétique, valérique, etc.).

Il en est de même pour l'aldéhyde monochloré; sa transformation en acide monochloracétique solide dégage $+63^{\text{Cal}}, 5$.

Le chloral, au contraire, en se transformant en acide trichloracétique, dégage $+67^{\text{Cal}}, 7$.

Ce nombre, plus fort que les précédents, se rapproche des chaleurs d'oxydation de l'aldéhyde benzoïque ($+68^{\text{Cal}}, 8$), du furfurol ($+66^{\text{Cal}}$), de l'aldéhyde salicylique ($+72^{\text{Cal}}, 6$).

C'est là un premier rapprochement à établir entre l'acide trichloracétique et les acides aromatiques; c'est-à-dire entre les acides dans lesquels le groupement fonctionnel est lié à un noyau lourd et condensé. Une deuxième analogie nous sera fournie par l'étude du chlorure trichloracétique, du chlorure triméthylacétique et des chlorures d'acides aromatiques. J'y reviendrai plus loin.

Polymère cristallisé. — Ce corps a été brûlé dans la

bombe, avec l'aide du camphre, en présence de l'acide arsénieux :

Chaleur de combustion pour 1^{gr} : 2896^{cal}; 2982^{cal}; 2917^{cal}
et 2886^{cal}.

Je laisse de côté le deuxième nombre, évidemment erroné, la moyenne des trois autres est égale à 2899^{cal},8, avec une erreur probable de $\frac{1}{300}$.

On a dès lors :

Chaleur de combustion moléculaire
du polymère (C²H³ClO)² à volume
constant ou à pression constante. +229^{Cal},24 × 3
Chaleur de formation, à partir des
éléments, du polymère cristallisé
solide..... +203^{Cal},2 = 67^{Cal},7 × 3

Ainsi, la transformation de l'aldéhyde monochloré liquide en le polymère cristallisé correspond à un dégagement de chaleur de + 5^{Cal},2 par molécule d'aldéhyde.

La formation du métaldéhyde solide, à partir de l'aldéhyde liquide, dégage, d'après M. Louguinine, + 1^{Cal},2 par molécule d'aldéhyde.

La transformation en paraldéhyde liquide absorbe, d'après le même savant, — 1^{Cal},6 par molécule d'aldéhyde. J'ai mesuré la chaleur de fusion du paraldéhyde : elle est la différence des chaleurs de dissolution dans l'eau vers 12°, du paraldéhyde solide (+ 1^{Cal},34) et du paraldéhyde liquide (+ 4^{Cal},09), c'est-à-dire — 2^{Cal},75.

Ainsi la transformation de l'aldéhyde liquide en paraldéhyde solide absorberait — 0^{Cal},7 par molécule d'aldéhyde.

Au contraire, la transformation du chloral liquide en chloral insoluble (M. Berthelot) dégage + 8^{Cal},87 par molécule de chloral liquide. Le chloral insoluble est un produit amorphe qui doit présenter un état plus condensé

encore que le polymère cristallisé de l'aldéhyde mono-chloré.

Il est surprenant toutefois que des phénomènes de condensation si analogues donnent naissance à des effets thermiques si différents; il est plus probable que dans ces aldéhydes condensés, se produisent des migrations moléculaires semblables à celles que présentent les aldéhydes polyatomiques (phtalide, parasalicyle, etc.), migrations qui sont accompagnées, comme on le verra plus loin, de dégagements de chaleur considérables.

Acétal. — M. Louguinine avait déjà brûlé l'acétal dans une chambre à combustions de forme particulière. Il avait obtenu, comme chaleur de combustion moléculaire à pression constante, $918^{\text{Cal}},6$.

De mon côté, j'ai brûlé dans la bombe quelques échantillons d'acétal rectifiés à point fixe.

J'ai trouvé :

Chaleur de combustion pour 1^{er} : 7809^{cal} ; 7802^{cal} ; 7796^{cal} ;
moyenne : 7802^{cal} .

D'où je déduis :

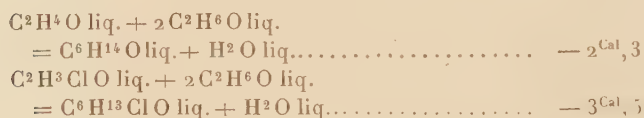
Chaleur de combustion moléculaire de l'acétal li-
quide à volume constant..... $920^{\text{cal}},7$
Chaleur de combustion moléculaire de l'acétal li-
quide à pression constante..... $923^{\text{Cal}},2$
Chaleur de formation, à partir des éléments, de
l'acétal liquide..... $+ 125^{\text{Cal}},6$

Acétal monochloré. — J'ai opéré sur trois échantillons provenant de préparations différentes :

Chaleur de combustion pour 1^{er} : 1^{re} série : 5795^{cal} ; 2^e série : 5842^{cal} et 5848^{cal} ; 3^e série : 5814^{cal} ; moyenne : 5825^{cal} , avec une erreur probable de $\frac{1}{300}$.

Chaleur de combustion moléculaire de l'acétal monochloré liquide à volume constant.....	888 ^{Cal} ,3
Chaleur de combustion moléculaire de l'acétal monochloré liquide à pression constante.....	889 ^{Cal} ,7
Chaleur de formation, à partir des éléments, de l'acétal monochloré liquide.....	+ 129 ^{Cal} ,7

L'acétal peut être considéré comme un dérivé de l'aldéhyde, par addition de deux molécules d'alcool et élimination d'une molécule d'eau. On a, par exemple, les réactions suivantes :



Ces deux nombres sont identiques. Il semble donc que l'introduction du chlore dans l'aldéhyde ne modifie pas le caractère endothermique des dérivés éthyliques de ce composé. Nous avons vu qu'il n'en était pas de même pour l'acide acétique et ses dérivés chlorés.

CHAPITRE VII.

CHLORURES D'ACÉTYLE CHLORÉS.

De l'acétaldéhyde $\text{CH}^3\text{.CHO}$ dérivent, comme on sait, deux séries de composés chlorés isomères, constituées : l'une par les aldéhydes chlorés, l'autre par le chlorure d'acétyle et ses dérivés chlorés.

Suivant que le chlore est substitué à l'hydrogène du radical $\text{CH}^3 - \dots$ de l'aldéhyde ou à l'hydrogène typique du groupement aldéhydique $\text{CHO} - \dots$, le dérivé chloré a des caractères chimiques tout différents. Il était intéressant d'examiner si, à ces deux modes de substitution si distincts, correspondent des phénomènes thermiques de même grandeur.

Les chlorures acides ont été étudiés par MM. Berthelot et Louguinine ⁽¹⁾. Ces savants, en décomposant les chlorures acides par l'eau ou par la potasse, au sein du calorimètre, ont ramené la connaissance des chaleurs de formation de ces composés à la connaissance des chaleurs de formation des acides correspondants.

Tous calculs faits, voici, pour la réaction théorique

Chlorure liq. + eau liq. = acide (liq. ou sol.) + HCl gaz,

les valeurs déduites des expériences de MM. Berthelot et Louguinine :

	Cal
Chlorure d'acétyle transformé en acide liquide.....	+6,7
» » en acide solide.....	+9,2
Chlorure de butyryle (de ferm.) transformé en ac. liq..	+4,0
» d'isobutyryle »	+2,30
» de valérianyle »	+1,86
» de valéryle (d'oxydation) »	+2,30
» de triméthylacétyle »	-2,16

Je reproduis ce Tableau, parce que je veux en tirer tout de suite une conclusion : à savoir que la chaleur de décomposition décroît à mesure que s'accroît la masse du radical acide et surtout à mesure que ce radical appartient à un type plus condensé. Pour le chlorure de l'acide triméthylacétique, la chaleur de décomposition par l'eau est négative ⁽²⁾.

Je vais maintenant exposer mes propres recherches.

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. VI, p. 289.

(²) Depuis lors, M. Berthelot a décomposé par l'eau le chlorure de malonyle. En admettant que la chaleur de dissolution de l'acide malonique fut voisine de -2^{cal} , la réaction précédente ramenée à l'acide solide dégagerait environ 12^{cal} , c'est-à-dire sensiblement le double de la chaleur dégagée par la décomposition du chlorure d'acétyle.

Elles sont relatives aux chlorures d'acétyle chlorés et aux chlorures de quelques acides aromatiques.

Chlorure d'acétyle monochloré. — Ce composé s'obtient, comme on sait, par l'action du chlore sec sur le chlorure d'acétyle, bien exempt de phosphore et additionné d'un peu d'iode (¹).

Je ferai observer simplement que, lorsque la température est basse, il faut non pas refroidir, mais, au contraire, maintenir constamment la température du liquide un peu au-dessous du point d'ébullition. On a soin alors de munir le ballon dans lequel se fait la réaction d'un long réfrigérant ascendant séparé de l'atmosphère par un appareil desséchant.

On règle la température et la vitesse du courant de chlore, de telle sorte que les gaz qui sortent de l'appareil n'aient pas la teinte verte du chlore. On reconnaît que la réaction est terminée lorsque le col du ballon se recouvre d'un dépôt de chlorure d'iode. On laisse refroidir, on décante, on rectifie plusieurs fois sur de la tournure de cuivre (pour enlever l'excès d'iode) et l'on a finalement, en quelques heures, 500^{gr} ou 600^{gr} d'un produit très pur.

Analyse.

	Calculé.	Trouvé.		
		I.	II.	III.
C.	21,24	20,70	20,64	»
H.	1,77	1,80	1,76	»
Cl.	62,80	»	»	62,40

1^{er}, 100 du produit ont été décomposés par l'eau et neutralisés exactement par 38^{cc}, 95 de potasse (KOH = 2^{lit}). Le titre acide est rigoureusement exact.

Le chlorure d'acétyle monochloré est décomposé par

(¹) JAZUKOWITSCH, *J. f. Pr. Ch.*, p. 234; 1868.

l'eau avec un dégagement de chaleur de $+23^{\text{Cal}},3$; mais, comme la réaction est lente (ou, du moins, non instantanée), j'ai préféré contrôler le nombre obtenu directement par une réaction plus rapide.

J'ai décomposé le chlorure d'acétyle monochloré par la potasse en excès. Le système, ramené à une dilution finale de 15^{lit} environ, a dégagé :

Dans une première expérience.....	$+52,05^{\text{Cal}}$
Dans une deuxième expérience.....	$+52,15$
Moyenne.....	$+52,10$

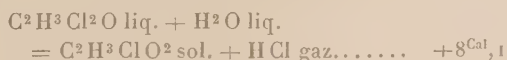
Pour obtenir la chaleur de décomposition du chlorure acide par l'eau, il serait incorrect (comme je l'ai fait d'abord) de retrancher simplement du nombre précédent les chaleurs de neutralisation des acides chloracétique et chlorhydrique.

Il est préférable de décomposer lentement par l'eau un certain poids de chlorure acide, que l'on neutralisé ensuite par un excès de potasse (dilution finale 15^{lit}).

Cette deuxième phase de la réaction dégage $+28^{\text{Cal}},89$ et $+28^{\text{Cal}},82$, soit en moyenne $+28^{\text{Cal}},85$.

La différence $52^{\text{Cal}},1 - 28^{\text{Cal}},8 = +23^{\text{Cal}},3$ représente bien la chaleur de décomposition par l'eau du chlorure d'acétyle monochloré.

Si l'on retranche de ce nombre les chaleurs de dissolution des acides chlorhydrique ($+17^{\text{Cal}},4$) et monochloracétique ($-2^{\text{Cal}},3$), on a finalement



nombre peu différent de la chaleur de décomposition du chlorure d'acétyle.

La chaleur de formation, à partir des éléments, du chlorure d'acétyle monochloré liquide se déduit du nombre précédent; elle est égale à $+70^{\text{Cal}},1$.

Chlorure d'acétyle trichloré. — Ce composé, préparé par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide trichloracétique, retient toujours de l'oxychlorure de phosphore. Le produit, sur lequel j'ai opéré, passait à 117°; décomposé par l'eau, puis neutralisé par la potasse, il a donné un titre acide exact à $\frac{1}{400}$ près.

Analyse.

	Calculé.	Trouvé.
C	13,18	13,02
H.....	»	0,06
Cl.....	78,02	77,30
Ph.....	»	0,20

J'ai décomposé le chlorure d'acétyle trichloré par un excès de potasse; la réaction est assez lente, la correction de température n'est pas négligeable. J'ai également tenu compte de la petite quantité de chlorure de phosphoryle décelée par l'analyse.

Tous calculs faits, j'ai trouvé que la décomposition, par la potasse en excès, d'une molécule de chlorure acide dégage : $+52^{\text{Cal}},84$ et $+52^{\text{Cal}},69$; soit, en moyenne : $+52^{\text{Cal}},76$.

D'autre part, j'ai décomposé par l'eau un certain poids de chlorure acide. La solution ainsi obtenue a été additionnée de potasse en excès. J'ai observé un dégagement de $+28^{\text{Cal}},76$.

La différence $52^{\text{Cal}},76 - 28^{\text{Cal}},76 = +24^{\text{Cal}}$ représente la chaleur dégagée dans la décomposition par l'eau du chlorure d'acétyle trichloré.

Retranchons de cette grandeur les chaleurs de dissolution des acides chlorhydrique ($+17^{\text{Cal}},4$) et trichloracétique ($+2^{\text{Cal}},9$). Il vient alors



La chaleur de formation, à partir des éléments, du

chlorure de trichloracétyle liquide est dès lors égale à $+93^{\text{Cal}},8$.

Nous voici maintenant en mesure d'examiner trois ordres de problèmes divers et intéressants :

1° L'étude des substitutions successives du chlore dans l'aldéhyde ;

2° La comparaison des termes isomères des deux séries : aldéhydes et chlorures acides ;

3° Le passage de l'aldéhyde au chlorure acide correspondant.

Je formerai simplement les Tableaux suivants :

TABLEAU I.

$\text{CH}^3.\text{CHO liq.} + \text{Cl}^2 = \text{CH}^2\text{Cl}.\text{CHO liq.} + \text{HCl gaz.}$	$+27,34^{\text{Cal}}$
$\text{CH}^3.\text{CHO liq.} + 3\text{Cl}^2 = \text{CCl}^3.\text{CHO liq.} + 3\text{HCl gaz.}$	$+28,6 \times 3$
$\text{CH}^3.\text{COCl liq.} + \text{Cl}^2 = \text{CH}^2\text{Cl}.\text{COCl liq.} + \text{HCl gaz.}$	$+27,40$
$\text{CH}^3.\text{COCl liq.} + 3\text{Cl}^2 = \text{CCl}^3.\text{COCl liq.} + 3\text{HCl gaz.}$	$+31,7 \times 3$

Il résulte de ce Tableau que la substitution du chlore dans le groupement fonctionnel CHO — n'influe que médiocrement sur la valeur thermique de la substitution chlorée dans le radical CH^3 —.

TABLEAU II. — *Chaleurs de formation des divers dérivés chlorés de l'aldéhyde acétique.*

Aldéhyde acétique..... $+57^{\text{Cal}},1$

Aldéhyde monochloré.	$+62,44^{\text{Cal}}$	Chlorure d'acétyle	$+64,7^{\text{Cal}}$
» dichloré	$+70(?)$	» monochloré...	$+70,1$
» trichloré....	$+77$	»	
»		» trichloré.....	$+93,8$

Il est remarquable que des corps isomères de propriétés si différentes aient des chaleurs de formation si semblables.

Toutefois, la chaleur de formation du chlorure d'acétyle l'emporte de 2^{Cal}, 3 sur celle de l'aldéhyde monochloré. On sait, en effet, que le chlore agissant sur l'aldéhyde acétique donne d'abord du chlorure d'acétyle, puis des dérivés chlorés de celui-ci. Il ne se forme pas d'aldéhydes chlorés.

TABLEAU III. — *Transformation des aldéhydes en chlorures acides.*

					Cal
{	CH ³ .CO H liq.	+ Cl ² =	CH ³ .CO Cl liq.	- H Cl gaz.	+ 29,6
	CH ² Cl.CO H liq.	+ Cl ² =	CH ² Cl.CO Cl liq.	+ H Cl gaz.	+ 29,7
	CCl ³ .CO H liq.	+ Cl ² =	CCl ³ .CO Cl liq.	+ H Cl gaz.	+ 38,8

La transformation du chloral en chlorure de trichloracétyle nous présente un phénomène thermique tout à fait inattendu. D'ailleurs, la décomposition par l'eau du chlorure de trichloracétyle donne un dégagement de chaleur très faible que je rapprocherai de la chaleur de décomposition du chlorure de triméthylacétyle.

Il y a lieu, je le répète, de rapprocher ces trois manifestations thermiques :

1° Accroissement de la chaleur d'oxydation de l'aldéhyde avec formation de l'acide correspondant;

2° Accroissement de la chaleur de transformation de l'aldéhyde en chlorure acide;

3° Affaiblissement de la chaleur de décomposition du chlorure acide par l'eau.

Elles caractérisent les acides à radicaux lourds et *condensés*.

L'étude des chlorures des acides aromatiques va confirmer cette manière de voir.

CHAPITRE VIII.

CHLORURES DES ACIDES AROMATIQUES.

J'ai étudié tout d'abord les chlorures de benzoyle, de toluyle (ortho) et de benzoyle chloré (ortho). Il eût été

d'un grand intérêt pour moi d'obtenir pur l'aldéhyde benzylique monochloré, mais je ne crois pas possible actuellement de préparer ce corps dans un état de pureté tel que son étude thermochimique présente des garanties suffisantes.

Les chlorures des acides aromatiques ne sont décomposés que très lentement à froid par l'eau et la potasse. J'ai dû déduire leurs chaleurs de formation de la mesure des chaleurs de combustion de ces composés.

Chlorure de benzoyle. — J'ai eu à ma disposition des produits commerciaux que j'ai rectifiés et analysés :

1° 0^{gr},835 de chlorure, décomposés par l'eau bouillante, ont été neutralisés par 21^{cc},65 de potasse (KOH = 2^{lit}); calculé : 21^{cc},76;

2° *Analyse* :

	Calculé.	Trouvé.	
C.....	59,78	59,80	»
H.....	3,55	3,32	»
Cl.....	25,26	»	25,42

J'ai fait un assez grand nombre de combustions du chlorure de benzoyle, dans la bombe calorimétrique, en présence de 20^{cc} de solution arsénieuse.

J'ai opéré, soit sur le chlorure seul, soit avec l'aide d'un combustible auxiliaire (camphre, benzine ou naphthaline).

La capsule de platine qui renfermait le corps était recouverte d'une membrane de coton azotique.

Je rapporterai ici les expériences suivantes :

	Poids du corps.	Combustible auxiliaire.	Chaleur de combustion pour 1 ^{gr} .
	gr		cal
1.....	0,7691		5550
2.....	1,2044		5571
3.....	0,9233		5571
4.....	0,9954		5589,6
5.....	0,8494	Benzène gr	5566
6.....	1,3020	Naphtaline..	5619
7.....	0,7018	Camphre....	5648

Les deux dernières expériences devraient être corrigées de l'action exercée à froid par le chlorure de benzoyle sur le camphre et le naphthalène. Négligeons-les et adoptons les moyennes des cinq premières expériences, soit $5569^{\text{Cal}}, 5$. On en déduit

La chaleur de combustion moléculaire du chlorure de benzoyle liquide à volume constant.....	$784,03^{\text{Cal}}$
La chaleur de combustion moléculaire du chlorure de benzoyle liquide à pression constante.....	$784,3$
La chaleur de formation à partir des éléments du chlorure de benzoyle liquide.....	$+ 53,2$

La chaleur de décomposition par l'eau du chlorure acide



si l'on adopte, pour la chaleur de combustion de l'acide benzoïque, la valeur $772^{\text{Cal}}, 8$, trouvée par MM. Berthelot et Recoura.

M. Stohmann propose un nombre un peu plus faible, $770^{\text{Cal}}, 4$; la réaction précédente absorberait alors $-3^{\text{Cal}}, 6$.

Chlorure de toluyle (ortho). — Pour bien établir le caractère propre aux chlorures aromatiques, j'ai étudié également le chlorure de l'acide orthotoluïque. Je l'ai préparé par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide toluïque sec.

Le produit, rectifié à point fixe et analysé, a été brûlé dans la bombe en présence de la solution arsénieuse.

Chaleur de combustion pour 1^{er} : $6098^{\text{Cal}}, 5950^{\text{Cal}}, 6095^{\text{Cal}}$ et 6132^{Cal} .

Négligeons le deuxième nombre, manifestement inexact, la moyenne des trois autres est 6108^{Cal} , avec une erreur probable de $\frac{4}{350}$.

Chaleur de combustion moléculaire du chlorure de toluyle (ortho) liquide à volume constant.....	$943^{\text{Cal}}, 7$
Chaleur de combustion moléculaire du chlorure de toluyle (ortho) liquide à pression constante.....	$944^{\text{Cal}}, 3$
Chaleur de formation, à partir des éléments, du chlorure de toluyle.....	$+56^{\text{Cal}}, 3$

Je remarque d'abord que la différence des chaleurs de combustion des chlorures de benzoyle et de toluyle est égale à $+160^{\text{Cal}}$. La chaleur de combustion de l'acide ortholuique est égale à $929^{\text{Cal}},4$ (1); elle est supérieure de 159^{Cal} à celle de l'acide benzoïque.

On a dès lors, pour la décomposition par l'eau du chlorure de toluyle,



nombre tout à fait comparable à la chaleur de décomposition du chlorure de benzoyle.

Chlorure de benzoyle chloré (ortho). — J'ai dit précédemment comment j'ai préparé ce corps. Je l'ai obtenu absolument exempt de phosphore.

En voici l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.
C.....	48,00	47,62
H.....	2,28	2,39
Cl	40,57	40,70

Chaleur de combustion rapportée à 1^{gr} : 4228^{cal} et 4246^{cal} ; soit en moyenne : 4237^{cal} , avec une erreur probable de $\frac{1}{400}$.

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant et à pression constante..... $741^{\text{Cal}},5$

Chaleur de formation, à partir des éléments, du chlorure liquide $+ 66^{\text{Cal}},5$

On aurait alors, pour la décomposition par l'eau du chlorure acide,



Cette valeur me paraît trop faible, elle me fait craindre

(1) STOHMANN, KLÉBER et LANGBEIN : *J. f. Pr.* (2), t. XL, p. 133.

une erreur (1), soit sur la chaleur de combustion de l'acide soit sur celle du chlorure.

Quoi qu'il en soit, il ressort bien nettement des mesures précédentes que les chlorures des acides aromatiques sont décomposés par l'eau avec absorption de chaleur. Ceci explique la difficulté et la lenteur avec lesquelles ces corps sont décomposés par l'eau et les alcalis. C'est là un caractère commun à tous les chlorures d'acides à radicaux lourds et condensés; ce caractère appartient, nous l'avons vu, au chlorure de trichloracétyle et au chlorure de triméthylacétyle. C'est, je crois, un fait général.

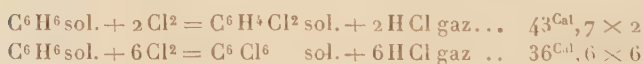
Transformation des aldéhydes en chlorures acides.

— On peut, à l'aide des expériences ci-dessus, calculer la chaleur dégagée par la transformation en chlorure acide de l'aldéhyde benzoïque :



On voit d'abord que la substitution du chlore dans le noyau benzénique correspond à un dégagement de chaleur plus grand que dans la série acétique. Ce fait avait déjà été observé par MM. Berthelot et Matignon.

Ces savants ont mesuré, en effet, les chaleurs de formation du benzène bichloré et du benzène perchloré :



En outre, la chaleur de transformation de l'aldéhyde en chlorure acide est beaucoup plus considérable que pour l'aldéhyde acétique, absolument comme la chaleur d'oxydation de l'aldéhyde benzylique comparée à celle de l'aldéhyde acétique.

(1) Il suffirait de modifier de $\frac{1}{2000}$ chacune de ces deux valeurs pour que le nombre -10^{Cal} fût augmenté de 7^{Cal} .

TROISIÈME PARTIE.

Dans cette troisième Partie, j'ai surtout cherché à préciser les caractères thermochimiques de quelques composés aromatiques isomères; les aldéhydes-phénols isomères des acides, les lactones isomères des dialdéhydes.

CHAPITRE IX.

CHLORURE DE PHTALYLE ET PHTALIDE.

Le chlorure de phtalyle n'est pas un chlorure d'acide bibasique; c'est un isomère du véritable chlorure de phtalyle; c'est du phtalide dichloré :



J'ai cherché si cette dissymétrie du chlorure de phtalyle et du phtalide correspondait à des caractères thermiques spéciaux.

J'ai, dans ce but, mesuré les chaleurs de combustion de ces deux corps.

Le phtalide, fondant à 75°, a donné à l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.
C.....	71,61	71,41
H.....	4,47	4,46

J'ai trouvé :

Chaleur de combustion pour 1^{re} : 6590^{cal},7; 6632^{cal}; 6602^{cal};
6595^{cal},9; soit en moyenne : 6605^{cal},2.

R.

D'où je déduis :

Chaleur de combustion moléculaire à pression constante.....	885 ^{Cal} , 1
Chaleur de combustion moléculaire à volume constant.....	885 ^{Cal} , 4

Presque en même temps que moi, MM. Stohmann et Langbein avaient trouvé de leur côté la même valeur (exactement 884^{Cal}, 7). On voit par cette concordance quelle précision on peut atteindre dans les mesures des chaleurs de combustion lorsque l'on opère sur des corps faciles à purifier.

Des mesures précédentes je déduis encore la chaleur de formation du phthalide, à partir des éléments, soit + 77^{Cal}, 5.

Chlorure de phtalyle. — J'ai purifié le chlorure de phtalyle par plusieurs rectifications à point fixe. Il est difficile de le débarrasser complètement de tétrachlorure de phtalyle (Haller et Guyot). Voici l'analyse du produit sur lequel j'ai opéré :

	Calculé.	Trouvé.
C.....	47,29	46,91
H.....	1,97	2,11
Cl.....	34,97	35,25

Le chlorure de phtalyle a été brûlé dans la bombe, en présence de 20^{cc} de solution arsénieuse. J'ai trouvé :

Chaleur de combustion pour 1^{gr} : 3925^{cal}; 3966^{cal}; 3962^{cal}; soit en moyenne : 3951^{cal}.

Chaleur de combustion moléculaire du chlorure de phtalyle à volume constant.....	+802 ^{Cal} , 05
Chaleur de combustion moléculaire du chlorure de phtalyle à pression constante.....	+802 ^{Cal} , 03
Chaleur de formation à partir des éléments du chlorure liquide.....	+100 ^{Cal}

Ce nombre doit être approché par excès, vu l'excès

inévitable de chlore décelé par l'analyse. D'ailleurs, plusieurs séries d'expériences, très concordantes entre elles, m'ont donné des résultats assez variables d'une série à l'autre. Je ne sais s'il faut attribuer ces divergences à la présence du tétrachlorure de phtalyle ou à ce fait que le chlorure de phtalyle serait un mélange de chlorure symétrique et de chlorure asymétrique.

Je me contente ici de rapporter la série de mesures les plus concordantes effectuées sur le produit qui m'a donné à l'analyse les meilleurs résultats.

Comparons maintenant entre elles les chaleurs de formation du phtalide, du chlorure de phtalyle et de l'acide phtalique.

Nous avons tout d'abord, pour la substitution du chlore dans le phtalide,



soit $33^{\text{Cal}},2$ par atome de chlore substitué dans le groupe CH^2 . C'est bien la quantité de chaleur correspondant à la substitution du chlore dans les groupements CH^2 de la série grasse; elle ne saurait être comparée à la chaleur de transformation d'un aldéhyde aromatique en chlorure acide.

Donc, il ne semble pas que le chlorure de phtalyle soit le chlorure acide dérivé d'un dialdéhyde.

D'ailleurs, on peut comparer le phtalide à l'acide phtalique. On a la réaction



Ce n'est pas du tout le nombre que nous avons trouvé pour l'oxydation des aldéhydes aromatiques (70^{Cal} en moyenne).

La chaleur de formation du véritable aldéhyde phtalique peut d'ailleurs se calculer approximativement. Formons, en effet, les Tableaux suivants :

Chaleur de formation.

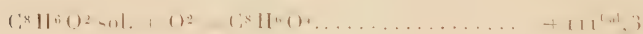
			^{Cal}
			1,8
I.	{	Benzine solide.....	— 1,8
		Ac. benzoïque sol.....	+ 94,2 = — 1,8 + 96
		Ac. phtalique sol.....	+ 188,5 = — 1,8 + 95,2 × 2
		Benzine liquide.....	— 4,1
II.	{	Ald. benzoïque liq.....	+ 25,6 = — 4,1 + 29,7
		Ald. phtalique liq. ?.....	Environ 55 ^{Cal} ,3 au lieu de
			+ 77 ^{Cal} ,5 (Phtalide).
		Benzine liq.....	— 4,1
III.	{	Chlorure de benzoyle.....	+ 53,2 = — 4,1 + 57,3
		Chl. de phtalyle sym. ?...	Environ 110 ^{Cal} au lieu de
			+ 100

Enfin, on peut rapprocher le phtalide de l'olide campholénique déterminé par M. Berthelot ⁽¹⁾ et par moi.

On aurait, pour la transformation du lactone campholénique droit en acide camphorique droit, la relation thermique



J'ai trouvé tout à l'heure, pour la transformation du phtalide en acide phtalique,



Ces nombres caractérisent suffisamment les relations des deux lactones étudiés et les différencient nettement des dialdéhydes isomères.

J'utiliserai plus loin cette dernière conclusion.

(¹) BERTHELOT et RIVALS. Sur les lactones ou olides campholéniques (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. VII, p. 47).

CHAPITRE X.

ALDÉHYDE SALICYLIQUE ET SALIGÉNINE : SALICYLURE
ET SALIGÉNATE DE POTASSIUM.

Je rappellerai d'abord que les chaleurs de formation de la saligénine et de l'aldéhyde salicylique ont été précédemment établies par M. Berthelot et par moi ⁽¹⁾. Nous avons trouvé, pour les chaleurs de formation,

De la saligénine $C^7H^5O^2$ sol.....	+90 ^{Cal} ,1
De l'aldéhyde salicylique $C^7H^6O^2$ liq.....	+59 ^{Cal} ,5

On remarque tout de suite que la chaleur de formation de la saligénine est beaucoup plus faible que celle du phénol diatomique isomère l'orcine (111^{Cal},4). L'écart est de +21^{Cal},3. La différence entre l'alcool benzylique liquide et l'orthocrésol cristallisé est du même ordre de grandeur.

De même, la chaleur de formation de l'aldéhyde salicylique liquide est inférieure de 34^{Cal},7 à celle de l'acide benzoïque solide, isomère. Ces comparaisons mettent en évidence le dégagement de chaleur correspondant à l'apparition successive des fonctions alcool, phénol et acide.

J'ai voulu étendre ces considérations à quelques dérivés de l'aldéhyde salicylique.

Saligénate de potassium. — La saligénine se dissout à chaud dans la potasse concentrée et donne par refroidissement des paillettes nacrées de saligénate de potassium que l'on peut essorer à la trompe et laver avec quelques centimètres cubes d'alcool.

On les essore de nouveau et on les sèche entre des

(1) BERTHELOT et RIVALS. Nouvelles recherches sur les relations thermochimiques entre les aldéhydes, les alcools et les acides (*Ann. de Phys. et Chim.*, t. VII, p. 29).

doubles de papier. Elles correspondent à la formule



Analyse.

	Calculé.	Trouvé.
K pour 100.....	18,06	$\left\{ \begin{array}{l} 18,36 \\ 18,34 \end{array} \right.$

Ces cristaux, chauffés doucement dans le vide jusque vers 120°, se déshydratent; ils correspondent alors à la formule



Le saligénate de potassium est tellement soluble dans l'eau et l'alcool que les rendements sont très faibles, vu surtout le prix élevé de la saligénine. Je n'en ai pas fait l'étude thermochimique.

Salicylure de potassium. — Le phénate de potassium correspondant à l'aldéhyde salicylique a été décrit par Etling et par Piria. L'aldéhyde salicylique communique aux solutions alcalines une coloration jaune intense que je n'ai pas observée avec la saligénine. Lorsqu'on dissout à chaud dans la potasse concentrée de l'aldéhyde salicylique, on obtient une masse jaune extrêmement soluble dans l'eau et que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. On a soin d'essorer et de sécher à l'abri du contact de l'air (acide mélanique) les belles tablettes jaunes que l'on obtient ainsi. Celles-ci noircissent rapidement à l'air humide, mais elles se conservent indéfiniment dans un flacon sec. Elles correspondent bien à la formule



Elles se dissolvent dans l'eau, en absorbant :

	Cal
—	4,686
—	4,702
Moyenne.....	— 4,694

Conformément à l'affirmation d'Ettling (Piria a nié le fait), elles se déshydratent exactement lorsqu'on les chauffe à 120° dans le vide.

On obtient alors une substance d'un jaune vif, qui se dissout dans l'eau en absorbant :

	Cal
—	0,496
—	0,490
	—
Moyenne.	— 0,493

et qui correspond exactement à la formule $C^7H^5O^2K$.

	Calculée.	Trouvée.
Teneur en potassium. . .	21,92	21,91 pour 100

On a chauffé à 120°, dans le vide :

1 ^o	11 ^{gr} ,714	de sel hydraté, on a obtenu	10 ^{gr} ,486	de sel anhydre;
2 ^o	1 ^{gr} ,702	»	»	1 ^{gr} ,526

Si l'on calcule le poids de sel primitif par le poids de sel anhydre obtenu, on trouve 11^{gr},665 dans la première expérience, et 1^{gr},698 dans la seconde.

L'écart est dû soit à un excès d'eau contenu dans le sel primitif, soit plus probablement à un excès d'aldéhyde. Lorsqu'on chauffe légèrement le sel hydraté, on sent, en effet, une légère odeur d'aldéhyde.

En résumé, le salicylure de potassium existe à l'état anhydre et à l'état hydraté. Sa chaleur d'hydratation se déduit des mesures précédentes. On a



nombre peu supérieur à la chaleur d'hydratation des sels proprement dits.

D'autre part, le salicylure dissous, traité par l'acide chlorhydrique, redonne l'aldéhyde; mais la réaction est

délicate, parce que les solutions s'oxydent assez rapidement.

En précipitant par HCl dissous le salicylure de potassium dissous, j'ai trouvé :

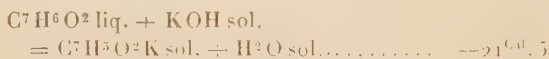
$$\begin{array}{r}
 \text{Cal} \\
 + \quad 6,55 \\
 \quad 6,38 \\
 \quad 6,05 \\
 \hline
 \text{Moyenne. } 6,33
 \end{array}$$

En retranchant ce nombre de la chaleur de neutralisation de l'acide chlorhydrique par la potasse, la différence $+7^{\text{Cal}},4$ représente la chaleur dégagée par la réaction



L'expérience directe m'a donné $+7^{\text{Cal}},2$.

On a dès lors, pour la formation du salicylure de potassium,



C'est là un nombre comparable à la chaleur de formation du benzoate isomère. Il est bien supérieur à celle des phénates.

$$\begin{array}{r}
 \text{Cal} \\
 \text{Le phénol potassé donne en effet... } 12,4 \\
 \text{Le phénol sodé... } 7,3 \\
 \hline
 \text{Différence... } 5,1
 \end{array}$$

d'après les mesures de M. de Forcrand.

Le phénol dinitré (ortho) donne un sel de soude correspondant à 16^{Cal} ; soit, pour le sel de potassium, 21^{Cal} environ.

Ainsi, il faut comparer au point de vue de l'énergie

acide (ou plutôt phénolique) l'aldéhyde salicylique aux phénols dinitrés, et probablement dichlorés, dioxy...

Un aldéhyde est en fait un anhydride de glycol éthyli-dénique, l'apparition de la fonction aldéhyde doit correspondre sensiblement à la substitution de deux oxhydryles; c'est pour cela qu'il eût été intéressant d'étudier le saligénate, intermédiaire entre le crésol et l'aldéhyde salicylique. Je pense y revenir bientôt.

L'aldéhyde salicylique est d'ailleurs le seul des phénols aldéhydes ou acides aldéhydes qui aient été encore étudiés au point de vue de la formation des sels solides. Ce qui précède montre tout l'intérêt qui s'attacherait à cette étude.

CHAPITRE XI.

ACÉTOSALICYLE ET PARASALICYLE.

D'après Cahours (1), le chlorure d'acétyle réagit sur l'aldéhyde salicylique, à une douce chaleur, en donnant un dégagement d'acide chlorhydrique. Lorsque le dégagement gazeux se ralentit, on ferme à la lampe le tube qui contient le mélange réagissant et on le chauffe au bain-marie, à 100°, pendant quelques heures. Par refroidissement, on obtient une cristallisation d'acétosalicyle, dont Cahours donne l'analyse, mais dont il néglige d'indiquer le point de fusion.

On aurait donc la réaction



Perkin (2) n'a pu reproduire l'acétosalicyle de Cahours. Il a constaté, et j'ai constaté après lui, que si l'on mélange

(1) CAHOURS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. LII, p. 192.

(2) PERKIN, *Bull. Soc. Chim.*, t. VIII, p. 94; 1867.

le chlorure acide et l'aldéhyde salicylique, la masse s'échauffe peu à peu, puis une réaction assez violente se manifeste; une partie du liquide peut même être projetée hors du tube où s'accomplit la réaction; il se dégage des torrents d'acide chlorhydrique, et finalement il reste dans le tube de très beaux cristaux prismatiques de parasalicyle. Le chlorure d'acétyle a joué simplement ici le rôle de déshydratant; la formation du parasalicyle est exprimée par la formule



J'ai pensé qu'en modérant l'action du chlorure acide sur l'aldéhyde, on arriverait à reproduire l'acétosalicyle. En réalité, je ne suis pas encore arrivé à obtenir à volonté l'acétosalicyle ou le parasalicyle, mais j'ai pu obtenir l'un et l'autre simultanément.

A cet effet je dispose dans un ballon, muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube à brome, 100^{cc} de chlorure acétique, que je porte à l'ébullition; j'y fais tomber peu à peu 100^{cc} d'aldéhyde ou inversement, et je chauffe modérément pendant deux ou trois heures. Puis le liquide épais qui s'est formé est distillé dans le vide. On sépare les portions (30^{gr} environ) passant à 150°-155°. On a un liquide sirupeux qui se solidifie bientôt en aiguilles soyeuses, que l'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Elles fondent à 35°; le point d'ébullition, à la pression ordinaire, est de 253°. Elles donnent à l'analyse :

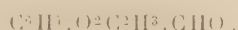
	Trouvé.	Calculé pour C ⁶ H ⁴ O ² .C ² H ³ .CHO.
C	65,15	65,85
H	5,00	5,88

C'est donc bien de l'acétosalicyle identique à celui que

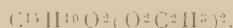
Perkin n'a pu obtenir que par l'action du chlorure d'acétyle sur le salicylure de potassium (1).

Maintenant il reste à savoir si l'acétosalicyle de Perkin et celui de Cahours sont identiques. La question est impossible à trancher, Cahours n'ayant défini le produit obtenu par lui que par l'analyse qu'il en donne. Mais il paraît probable, par ce qui précède, que les deux corps sont identiques.

On pourrait concevoir cependant deux isomères possibles de l'acétosalicyle : l'un qui correspondrait à l'aldéhyde salicylique



l'autre qui correspondrait au parasalicyle considéré comme aldéhyde

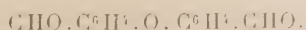


Ce serait une diacétine du parasalicyle. J'ai vainement essayé de l'isoler par l'action de l'anhydride acétique sur le parasalicyle. Je pense reprendre ces essais.

Quant à l'acétosalicyle de Perkin, il correspond bien à la formule $\text{C}^9\text{H}^8\text{O}^3$; j'en ai pris le poids moléculaire par la cryoscopie dans l'acide acétique :

Proportion de substance, pour 100.	4,24
Abaissement.....	1°,02
Poids moléculaire.....	161,85
Calculé.....	164

Perkin a considéré le parasalicyle comme l'éther oxyde de l'aldéhyde salicylique. Il lui attribue la formule de constitution



Cette formule paraît bien peu probable, étant donné

(1) PERKIN, *Journ. of the chem. Soc.*, 2^e série, t. VI, p. 53.

que le parasalicyle ne présente aucun caractère aldéhydique. J'ai pensé éclairer la question par quelques déterminations cryoscopiques et thermochimiques.

A cet effet, j'ai préparé une centaine de grammes de parasalicyle, que j'ai purifiés par cristallisation dans l'alcool et analysés.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	73,98	74,34
H.....	4,49	4,42

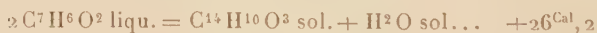
Prismes hexagonaux terminés par des pointements; fondant à 127°.

Cryoscopie dans l'acide acétique : teneur de la solution 3,2 pour 100; abaissement correspondant 0°,59; poids moléculaire 211 au lieu de 226.

Chaleur de combustion pour 1^{gr} : 7040^{cal} et 7028^{cal}, soit en moyenne 7034^{cal},3. J'en déduis la chaleur de combustion moléculaire du parasalicyle; soit 1589^{Cal},7 à volume constant et 1590^{Cal},3 à pression constante.

Chaleur de formation à partir des éléments du parasalicyle solide..... —74^{Cal},9

On aurait dès lors, pour la formation du parasalicyle à partir de l'aldéhyde salicylique :



C'est là un résultat tout à fait anormal. Tous les anhydrides sont formés avec absorption de chaleur, aussi bien les anhydrides d'acides que les anhydrides d'alcools (éthers-oxydes) ou les anhydrides mixtes d'acides et d'alcools (éthers-sels). Ce dégagement de chaleur qui accompagne la formation du parasalicyle ne saurait correspondre au départ d'une molécule d'eau. Il ne correspond pas non plus à une condensation de l'éther-oxyde formé puisque le poids moléculaire est normal.

On ne peut pas l'attribuer davantage à une aldolisation du dialdéhyde formé pas la condensation de l'aldéhyde salicylique puisque le parasalicycle ne présente à aucun degré le caractère d'un alcool.

Reste une dernière hypothèse. Revenons à la formule proposée par Perkin,



On sait combien sont instables les dialdéhydes et avec quelle facilité ils se transforment en dérivées dissymétriques (lactones). Une pareille transformation de l'aldéhyde double en isomère dissymétrique correspond à un dégagement de chaleur de 25^{Cal} environ. De plus les lactones formées perdent tout caractère aldéhydique. C'est probablement à une pareille transformation qu'il faut attribuer le dégagement de chaleur qui accompagne la formation du parasalicycle.

Je me réserve d'étudier plus tard sur ce corps l'action de l'hydrogène naissant et de l'ammoniaque gazeuse à 100°.

CHAPITRE XII.

DÉRIVÉS CHLORÉS DE L'ALDÉHYDE SALICYLIQUE.

Pour pousser plus loin la comparaison de l'aldéhyde salicylique et de l'acide benzoïque, j'ai étudié l'aldéhyde salicylique monochloré, isomère de l'acide chlorobenzoïque, et l'alcool correspondant, la saligénine chlorée.

Aldéhyde salicylique chloré. — J'ai obtenu l'aldéhyde salicylique chloré par le procédé de Piria, c'est-à-dire par l'action du chlore sec sur l'aldéhyde salicylique. Après quelques cristallisations dans l'alcool absolu, le produit pur en belles lamelles nacrées, fondant à 99°, 5, m'a donné à l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.
C.....	53,67	53,42
H.....	3,19	3,22
Cl.....	22,68	22,80
O.....	»	»

L'excès de chlore observé doit entraîner une valeur trop faible de la chaleur de combustion ou une valeur trop forte de la chaleur de formation. Toutefois, cet excès de chlore ne suffirait pas à expliquer le nombre anormal que j'ai obtenu.

J'ai trouvé en effet, pour la chaleur de combustion de l'aldéhyde salicylique monochloré :

Chaleur de combustion pour 1 ^{gr}	4771 ^{cal}
et.....	4767
Soit en moyenne.....	4769

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant et à pression constante.....	716 ^{Cal} ,35
Chaleur de formation à partir des éléments de l'aldé- hyde salicylique monochloré solide.....	+91 ^{Cal} ,2

nombre inférieur de 12^{Cal} seulement à la chaleur de formation de l'acide chlorobenzoïque solide; la différence pour l'aldéhyde salicylique *liquide* et l'acide benzoïque *solide* était de 34^{Cal} (*voir plus haut*); bien que, dans ce dernier cas, l'aldéhyde fût liquide, les deux différences obtenues sont d'un ordre de grandeur tout différent.

Je me suis demandé alors si l'aldéhyde chloré n'était pas un produit condensé; j'en ai déterminé le poids moléculaire dans l'acide acétique :

Proportion de matière dissoute pour 100.....	5,3
Abaissement.....	1°,34
Poids moléculaire correspondant.....	158,7
Calculé pour C ⁷ H ⁵ ClO ²	156,5

On n'a donc pas affaire à un produit condensé.

On peut calculer, d'autre part, la chaleur dégagée par la substitution du chlore dans l'aldéhyde. On aurait :



nombre très supérieur à la chaleur de substitution du chlore dans l'acide benzoïque et ses dérivés. Le changement d'état physique ne suffit pas à l'expliquer.

Chlorosaligénine. — On sait que Piria, par l'action du chlore sur l'hélicine, a obtenu une hélicine chlorée et que cette hélicine chlorée, produit de synthèse, se dédouble comme l'hélicine sous l'influence de l'émulsine. Seulement l'un des produits de dédoublement, au lieu d'être de la saligénine, est de la saligénine monochlorée. Il m'a paru intéressant de rechercher si, par l'action de l'hydrogène naissant sur l'aldéhyde salicylique monochloré, j'obtiendrais un produit identique à celui de Piria.

La chlorosaligénine a été obtenue par le procédé habituel, c'est-à-dire en laissant de l'aldéhyde chlorosalicylique, de l'eau et de l'amalgame de sodium en présence pendant quarante-huit heures. Lorsque la dissolution est complète, on précipite par l'acide chlorhydrique en évitant de faire bouillir avec un excès d'acide qui résinifie le produit (salirétine), et l'on obtient des lamelles brillantes et nacrées, solubles dans l'eau bouillante, moins solubles dans l'eau froide, ce qui permet de les purifier par cristallisation. C'est bien là l'aspect de la chlorosaligénine d'après Piria. J'ai vérifié également que l'acide sulfurique concentré communique à la chlorosaligénine une coloration verte caractéristique.

La chlorosaligénine fond à 89°.

Analyse.

	Calculé.	Trouvé.
C.....	52,99	52,84
H.....	4,41	4,67

Chaleur de combustion pour 1^{gr} : 5045^{Cal}, 5058^{Cal}; moyenne, 5052^{Cal}.

Chaleur de combustion moléculaire à volume constant : 800^{Cal},7 et 801^{Cal} à pression constante.

Chaleur de formation à partir des éléments de la

chlorosaligénine solide + 105^{Cal},5

D'où je déduis la chaleur de substitution du chlore dans la saligénine

$C^7H^8O^2 \text{ sol.} + Cl^2 = C^7H^7ClO^2 \text{ sol.} + HCl \text{ gaz} \dots\dots + 37^{\text{Cal}},4$

Ce nombre n'est pas notablement supérieur à ceux que nous avons obtenus pour la substitution du chlore dans l'acide benzoïque et ses dérivés.

Enfin nous avons, pour la fixation de l'hydrogène sur l'aldéhyde chlorosalicylique,

$C^7H^5ClO^2 \text{ sol.} + H^2 = C^7H^7ClO^2 \text{ sol.} \dots\dots + 14^{\text{Cal}},3$

nombre tout à fait comparable à ceux que donnent les aldéhydes de la série grasse :

Acétaldéhyde : + 12^{Cal},8; aldéhyde valérique : 17^{Cal},3;

Benzylque : 15^{Cal},4; campholique : 16^{Cal},7;

Glycolique : 13,5 × 2; Arabinose : 14,7; Glucose : 17,7.

D'autre part, nous avons obtenu, M. Berthelot et moi, pour la transformation de l'aldéhyde salicylique *liquide* en saligénine *solide* :

$C^7H^6O^2 \text{ sol.} + H^2 = C^7H^8O^2 \text{ sol.} \dots\dots + 30^{\text{Cal}},6$

Ainsi, les transformations de l'aldéhyde salicylique en saligénine, en aldéhyde monochloré, en parasalicyle, correspondent à des dégagements de chaleur très considérables.

Ceux-ci ne sauraient être attribués à une erreur sur la chaleur de combustion de l'aldéhyde salicylique. Celle-ci

résulte de trois mesures très concordantes ($6613^{\text{cal}},6$, $6635^{\text{cal}},9$ et 6602^{cal} , erreur moyenne $\frac{1}{550}$) effectuées sur un échantillon rectifié avec grand soin, dont je reproduis ici l'analyse :

	Trouvé.	Calculé.
	^{Cal}	^{Cal}
C.....	68,4	68,8
H.....	5,1	4,9

Le défaut de carbone indiqué par l'analyse entraînerait une erreur par défaut sur la chaleur de combustion et par suite une erreur par excès sur la chaleur de formation. C'est juste le contraire qui résulterait des comparaisons ci-dessus.

Il me paraît donc bien établi que l'aldéhyde salicylique, dans lequel le groupement phénolique et le groupement aldéhydique sont juxtaposés, présente des caractères thermochimiques exceptionnels, caractères qui ne se retrouvent pas dans les dérivés de ce corps. Le fait que l'aldéhyde salicylique est liquide ne suffit pas à expliquer la grandeur des phénomènes thermiques qui accompagnent ses transformations en dérivés solides.

Mais on peut rapprocher le caractère propre à l'aldéhyde salicylique des propriétés physiques de ce corps. L'aldéhyde salicylique est liquide à la température ordinaire, tandis que ses isomères sont solides et ne fondent même qu'au-dessus de 100° .

Enfin l'acide salicylique et l'aldéhyde salicylique ne peuvent être convertis en chlorure de salicyle; j'ai vainement essayé d'obtenir ce corps. Au contraire, les dérivés substitués de l'aldéhyde et de l'acide salicyliques donnent facilement des chlorures acides, ainsi que M. Anschütz et ses élèves l'ont montré tout récemment.

Je me propose de continuer l'étude de l'aldéhyde chlorosalicylique. J'espère arriver prochainement à oxyder ce corps et à identifier l'acide obtenu avec l'un des acides

chlorosalicyliques déjà connus. On connaîtra alors la position qu'occupe le chlore dans les dérivés étudiés ci-dessus.

RÉSUMÉ.

En résumé, au cours de ces recherches thermochimiques, j'ai eu l'occasion de préparer quelques combinaisons nouvelles, notamment :

Le monochloracétate neutre d'ammoniaque $C^2H^2ClO^2.AzH^4$,

Le monochloracétate acide $2C^2H^3ClO^2.AzH^3.H^2O$,

Le trichloracétate neutre hydraté (Dumas



Le trichloracétate anhydre $C^2Cl^3O^2.AzH^4$,

Le trichloracétate acide $2C^2Cl^3O^2H.AzH^3.H^2O$,

Le monochlorobenzoate (ortho) de potassium



Le sel neutre d'ammoniaque $C^7H^4ClO^2.AzH^4$.

L'étude de l'aldéhyde salicylique et de ses dérivés m'a conduit à préparer le salicylure hydraté de potassium (Piria) et à vérifier que ce sel se déshydrate en effet exactement à 120° dans le vide (Ettling). J'ai également obtenu un saligénate hydraté et un saligénate anhydre de potassium.

J'ai montré que, dans l'action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde salicylique, il se forme à la fois du parasalicyle et de l'acétosalicyle. L'acétosalicyle que j'ai obtenu est identique à celui de Perkin; mais rien ne prouve que les acétosalicyles de Cahours et de Perkin ne soient identiques, Cahours n'ayant pas indiqué le point de fusion du corps qu'il a obtenu.

L'action de l'hydrogène naissant sur l'aldéhyde salicylique chloré m'a donné la saligénine chlorée. Elle est iden-

tique à celle que Piria avait obtenue en dédoublant, par l'émulsine, la salicine chlorée.

Mes recherches thermochimiques ont eu des buts différents :

1° J'ai étudié (Chap. II) les chaleurs de dilution de l'acide trichloracétique. J'ai montré que la chaleur de dissolution de cet acide varie de $-2^{\text{Cal}},5$ à $+2^{\text{Cal}},7$ avec la dilution. Aux concentrations fortes, l'acide trichloracétique se dissout avec absorption de chaleur comme *tous les autres* acides organiques; aux grandes dilutions, il se dissout avec dégagement de chaleur. A ces variations rapides dans l'état de l'acide dissous correspond une valeur énorme de la constante K de dissociation électrolytique.

J'ai montré en outre que la présence de l'acide chlorhydrique influe sur l'hydrolyse de l'acide trichloracétique.

J'ai tiré de ces mesures quelques conséquences relatives aux chaleurs de dissolution et de neutralisation des mélanges d'acides.

2° J'ai déterminé les chaleurs de formation à l'état solide des monochloracétates et des trichloracétates neutres et acides d'ammoniaque. Le fait que la chaleur de neutralisation de l'acide trichloracétique par la soude est inférieure à celle de l'acide monochloré est une anomalie due seulement à l'influence (énorme dans ce cas particulier, voir plus haut) du dissolvant.

Les chaleurs de formation des sels ammoniacaux solides croissent régulièrement de l'acide acétique à l'acide monochloré et à l'acide trichloré.

3° Les chaleurs de formation des amides suivent la

même marche ascendante, et j'ai cru pouvoir, en me fondant sur mes propres déterminations en même temps que sur celles de MM. Berthelot et Fogh, Stohmann et Schmidt, énoncer cette règle que le dédoublement d'un sel ammoniacal en amide et eau solides correspond à un phénomène thermique voisin de -2^{Cal} .

4° L'étude des éthers éthyliques conduit aussi à cette conclusion générale que l'accroissement d'énergie acide développé dans l'acide acétique par la substitution chlorée ne se manifeste pas seulement par l'accroissement des chaleurs de formation des sels solides, mais aussi des amides et des éthers.

5° Les chaleurs de formation, à partir de l'acide solide, des chlorobenzoates, du benzamide chloré, de l'éther chlorobenzoïque sont au contraire égales à celles des benzoates, benzamide, éther benzoïque. La substitution du chlore dans le noyau benzénique C_6H_5 — ne modifie donc pas notablement le caractère acide du groupement CO^2H .

6° Inversement, le caractère acide de la fonction phénolique est accru par la substitution de radicaux électro-négatifs non seulement dans le noyau benzénique (de Forcrand), mais aussi dans les chaînes latérales. La chaleur de formation du salicylure de potassium est comparable à celle des dinitro-phénates ou du benzoate isomère.

7° L'étude des aldéhydes chlorés et de leurs dérivés (acétals) montre que la substitution chlorée n'influe pas sur la formation thermique des dérivés aldéhydiques (c'est le contraire pour les éthers-sels).

8° La comparaison des deux séries isomères, constituées l'une par les aldéhydes chlorés, l'autre par les chlorures acides, montre que, malgré la diversité des fonctions, la substitution du chlore dégage à peu près la même quan-

tité de chaleur, qu'elle ait lieu dans le radical alcoolique CH^3 — ou dans dans le groupement fonctionnel — CHO .

9° J'ai établi, en outre, les trois relations générales suivantes :

a. La transformation en acide d'un aldéhyde $\text{R}.\text{CHO}$ dégage d'autant plus de chaleur que le radical R appartient à un type plus lourd et surtout plus condensé.

b. La chaleur de décomposition par l'eau du chlorure acide avec formation d'acide solide diminue en même temps et peut même devenir négative (chlorures des acides triméthylacétique et trichloracétique et des acides aromatiques).

c. (Conséquence des deux remarques qui précèdent). La transformation d'un aldéhyde $\text{R}.\text{COH}$ en chlorure acide $\text{R}.\text{COCl}$ par substitution du chlore à l'hydrogène fonctionnel, dégage d'autant plus de chaleur que le radical R est plus lourd et plus condensé.

10° J'ai montré que les chaleurs de formation du phtalide et du chlorure de phtalyle conduisent à donner à ces composés des formules dissymétriques.

11° Enfin, j'ai établi les chaleurs de formation des dérivés de l'aldéhyde salicylique isomère de l'acide benzoïque : aldéhyde salicylique monochloré, chlorosaligénine, parasalicyle, etc. Les conclusions auxquelles je suis arrivé sont les suivantes :

a. La chaleur de formation de l'aldéhyde salicylique chloré est inférieure de 12^{Cal} environ à celle de l'acide benzoïque chloré isomère. C'est là un fait général déjà signalé par M. Berthelot.

b. Les chaleurs de transformation de la saligénine en saligénine chlorée, de la saligénine chlorée en aldéhyde sont normales.

c. On ne saurait considérer le parasalicylène comme un simple éther oxyde de l'aldéhyde salicylique.

Je résume ici les principales données thermo-chimiques qui résultent de mes recherches :

Chaleurs de formation.

1° (A partir de l'acide solide : KOH sol. H²O sol., AzH³ gaz.)

	Cal
Monochloracétate neutre d'ammoniaque.....	+ 21,9
Monochloracétate acide 2 C ² H ³ ClO ² . AzH ³ . H ² O...	+ 24,4
Trichloracétate neutre.....	+ 25,27
Trichloracétate acide 2 C ² Cl ³ O ² H. AzH ³ . H ² O.....	+ 27,30
Chlorobenzoate de potassium C ⁷ H ⁵ ClO ² K + $\frac{1}{2}$ H ² O..	+ 27,50
Chlorobenzoate d'ammoniaque C ⁷ H ⁵ ClO ² . AzH ³ ...	+ 16,50
Salicylure de potassium C ⁷ H ⁵ O ² K (ald. liquide)...	+ 21,50

2° A partir des éléments (carbone diamant).

	Cal
Acide chlorobenzoïque (ortho) solide.....	+ 103
Amide monochloracétique solide.....	+ 88,9
Amide trichloracétique solide.....	+ 107,1
Amide chlorobenzoïque (ortho) solide.....	+ 61,6
Ether monochloracétique.....	+ 129,75
Ether dichloracétique.....	+ 130,70
Ether chlorobenzoïque (ortho).....	+ 97,70
Aldéhyde monochloré liquide.....	+ 62,44
Polymère cristallisé.....	+ 67,57 × 3
Acétal liq.....	+ 125,6
Acétal monochloré liq.....	+ 129,7
Chlorure d'acétyle monochloré liq. (chaleur de formation déduite de celle de l'acide).....	+ 70,1
Chlorure d'acétyle trichloré (même observation)...	+ 93,8

Chlorure de benzoyle liq.....	+ 53,2
Chlorure de toluyle (ortho) liq.....	+ 56,5
Chlorure de benzoyle chloré (ortho) liq.....	+ 66,5
Chlorure de phtalyle liq.....	+100
Phtalide sol.....	+ 77,5
Parasalicyle sol.....	+ 74,9
Aldéhyde salicylique monochloré sol.....	+ 91,2
Chlorosaligénine sol.....	+105,5

Vu et approuvé :

Paris, le 6 mars 1897.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 6 mars 1897.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Mesure des conductibilités électrolytiques. Application
à l'acide trichloracétique.

Vu et approuvé :

Paris, le 6 mars 1897.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 6 mars 1897.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
24484 Quai des Grands-Augustins, 55.
